

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U — N° 65 — Pharmacie Paris

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA
SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE
DU BISMUTH

THESE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTEUR EN PHARMACIE
(Doctorat d'Université)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PAR

Jean LINET

JURY { MM. PICON, Président.
DAMIENS, Professeur.
BEDEL, Maître de Conférences.

PARIS
IMPRIMERIE R. FOULON
29, Rue Deparcieux, 29
1942

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U — N° 65 — Pharmacie Paris

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA
SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE
DU BISMUTH

THESE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTEUR EN PHARMACIE

(Doctorat d'Université)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PAR

Jean LINET

JURY { MM. PICON, Président.
DAMIENS, Professeur.
BEDEL, Maître de Conférences.

PARIS

IMPRIMERIE R. FOULON

29, Rue Deparcieux, 29

1942

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. DAMIENS, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
H. HERISSEY, *Assesseur*, ✱ ☉ I.
H. J. LIONNET, *Secrétaire*, ☉ I.

M.M.

PROFESSEURS

DAMIENS, O. ✱, ☉ I	Chimie minérale.
HERISSEY, O. ✱, ☉ I	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I	Chimie organique.
FABRE, ✱, ☉ I	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I	Zoologie.
DELABY, ✱, ☉ I	Pharmacie chimique.
PICON, ✱, ☉ I	Physique.
MASCRÉ, ✱, ☉ I	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
BACH, ✱, ☉ I	Botanique
FLEURY, ☉ I	Chimie analytique.
RÉGNIER, ☉ I	Microbiologie.
JANOT, ☉ A.	Pharmacie galénique.

Doyens honoraires : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I. — GUÉRIN, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires :

DELÉPINE, O. ✱, ☉ I., LEBEAU, O. ✱, ☉ I., Membres de l'Institut,
PERROT, C. ✱, ☉ I., COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I., BOUGAULT, O. ✱, ☉ I.
LUTZ, ☉, ✱, I et GORIS, O. ☉, ✱, I

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BEDEL, ✱, ☉ I	Minéralogie et Législation. et Déontologie pharmaceutiques.
CHARONNAT ☉ I	Hydrologie et Hygiène.
VALETTE, ☉ A	Cryptogamie et technique microbiologi- que. Pharmacodynamie.
FONTAINE	Histoire naturelle.
GUILLOT	Sciences physiques et chimiques.
PARIS	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE, ☉ A. Travaux pratiques de 1 ^{re} année ..	Chimie générale et pharmaceutique.
GAUTIER, ☉ A. Travaux pratique de 2 ^e et 3 ^e année.	Chimie analytique.
.....	Micrographie.
CORRIEZ, ☉ A	Physique.
DAVID, ☉ I	Microbiologie.
COURTOIS	Chimie biologique.
	Bromatologie e t
	Pharmacie chimique

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, ☉ A.

Bibliothécaire : Mlle LAUD, ☉ A.



A MA FEMME

A TOUS LES MIENS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR PICON

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie de Paris
Pharmacien-Chef de l'Hôpital Laënnec

En hommage respectueux.

A MONSIEUR P. CORRIEZ

Chef des Travaux Pratiques de Physique
à la Faculté de Pharmacie de Paris

En témoignage de ma reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551816_0074

INTRODUCTION

La question de la susceptibilité spécifique du Bismuth sous ses différentes formes est encore assez controversée et les résultats obtenus souvent discordants, sinon opposés.

Pour le Bismuth cristallin, les valeurs trouvées s'échelonnent entre $-1,17 \times 10^{-6}$ et $-1,35 \times 10^{-6}$, tout au moins pour les travaux les plus récents; les recherches plus anciennes donnant des valeurs encore plus dispersées.

Dans le cas du Bismuth colloïdal, des résultats contradictoires ont été obtenus : certains auteurs prétendent que la susceptibilité diminue en même temps que la grosseur des particules; d'autres, au contraire, soutiennent que la susceptibilité spécifique du Bismuth demeure la même, que ce métal soit colloïdal ou compact et cristallisé.

Dans la contribution que nous apportons à l'étude des propriétés magnétiques du Bismuth, nous nous sommes proposé de comparer aux valeurs que nous avons obtenues pour la susceptibilité de cet élément à l'état compact, celles du même corps à l'état dispersé, dans les amalgames ou en combinaison.

Notre exposé comportera ainsi 9 chapitres :

Chapitre I. — Rappel de quelques données fondamentales sur les propriétés magnétiques des corps.

Chapitre II. — Théorie et description des appareils utilisés pour la mesure des susceptibilités magnétiques.

Chapitre III. — Etude personnelle de la balance Curie-Chéneveau.

Chapitre IV. — Historique des recherches sur la susceptibilité magnétique du Bismuth.

Chapitre V. — Essai magnétique des échantillons de Bismuth utilisés comme matière première.

Chapitre VI. — Préparation de Bismuth pur et mesure de sa susceptibilité.

Chapitre VII. — Etude de la susceptibilité spécifique du Bismuth colloïdal.

Chapitre VIII. — Susceptibilité spécifique des amalgames de Bismuth.

Chapitre IX. — Susceptibilité spécifique des sels de Bismuth.

Avant de commencer l'exposé de notre travail, nous tenons à témoigner notre vive gratitude à Monsieur le Professeur PICON pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail et qui nous a autorisé à nous servir de tous les appareils de son laboratoire dont nous avons eu besoin.

Nous adressons également nos sincères remerciements à Monsieur le Professeur LEBEAU qui a mis à notre disposition la balance Curie-Chéneveau qui nous a servi pour nos recherches.

Nous avons effectué notre travail sous la direction de M. P. CORRIEZ, chef des travaux pratiques de physique, qui n'a cessé de nous donner les conseils les plus précieux. Nous lui exprimons le témoignage de notre respectueuse reconnaissance pour la bienveillance qu'il nous a toujours montrée.

Nous adressons également nos vifs remerciements à Monsieur le Professeur DAMIENS et à Monsieur le Maître de Conférences C. BEDEL qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre thèse.

Nous exprimons encore notre amicale gratitude à A. BERTON Ingénieur Chimiste T. C. P. pour l'aide bienveillante qu'il nous a fournie.

CHAPITRE PREMIER

RAPPEL DE QUELQUES DONNÉES FONDAMENTALES SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES CORPS

Tous les corps possèdent, à un degré variable, la propriété de s'aimanter par influence dans un champ magnétique ce qui a permis de les classer en trois groupes, suivant l'intensité et le sens de ce phénomène. Les uns acquièrent, en effet, une aimantation de même sens que le champ et sont alors attirés par lui; d'autres prennent une aimantation de sens contraire et sont repoussés.

Les corps attirés par un aimant sont appelés *paramagnétiques*. Cette attraction, toujours très faible, peut être mise en évidence en suspendant l'un d'eux par un fil long et fin devant les pièces polaires d'un électroaimant. Lorsqu'on établit le courant, le corps est visiblement attiré.

Parmi les corps simples, 32 éléments sont paramagnétiques, les plus courants étant O, Pt, K, Na, Mg, Ca, Mn, Sn.

Certaines substances, placées dans un champ magnétique, présentent une attraction beaucoup plus forte et directement visible. Une fois retirées du champ elle conservent toujours une certaine aimantation. Ce phénomène est appelé hystérésis. Les substances possédant ces propriétés sont dites *ferromagnétiques*. Au-dessus d'une température limite, appelée « Point de Curie » le ferromagnétisme disparaît et les substances deviennent simplement paramagnétiques. C'est ainsi que le fer, qui est visiblement attiré par un aimant à froid, ne l'est plus au-dessus de 775°.

Les corps simples ferromagnétiques sont seulement au nom-

bre de trois : le fer, le cobalt et le nickel. Il est curieux de constater que ceux-ci sont voisins dans la classification périodique où ils occupent les places 26, 27, 28 correspondant à leur numéro atomique.

Enfin, les corps repoussés par un aimant sont appelés *diamagnétiques*. Les répulsions sont toujours très faibles, bien plus encore que les attractions paramagnétiques.

Les éléments diamagnétiques sont les plus nombreux. Parmi eux, citons : Bi, Sb, C, Au, Ag, Hg, Cu, Pb, tous les métalloïdes autres que l'oxygène. Parmi les corps composés on trouve l'eau et la presque totalité des substances organiques.

En résumé, la classification des corps d'après leurs propriétés magnétiques est la suivante :

1) *Substances ferromagnétiques*. — Elles présentent une forte attraction à froid et donnent lieu au phénomène d'hystérésis. Leur ferromagnétisme se transforme en paramagnétisme au-dessus d'une certaine température appelée Point de Curie.

2) *Substances paramagnétiques*. — Elles sont attirées dans un champ non uniforme vers les régions où la valeur de celui-ci est la plus intense. Elles ne présentent pas d'hystérésis.

3) *Substances diamagnétiques*. — Elles sont repoussées dans un champ non uniforme vers les régions où l'intensité est la plus faible. Elles ne présentent pas d'hystérésis.

CONSTANTES MAGNETIQUES.

Toute substance placée dans un champ magnétique, qu'elle soit ferro, para ou diamagnétique est caractérisée par une grandeur appelée *moment magnétique* (1), M .

Une masse dm de ce corps doit donc être considérée comme douée d'un moment dM .

On appelle *aimantation spécifique* σ le moment de l'unité de masse :

$$\sigma = \frac{dM}{dm}$$

(1) On appelle moment magnétique d'un aimant le produit lm de la longueur l de l'aimant entre ses pôles par sa masse magnétique m .

L'intensité d'aimantation I est le moment de l'unité de volume :

$$I = \frac{dM}{dv}$$

Ces deux grandeurs caractérisent la substance dans un champ donné.

Rappelons maintenant les relations qui existent entre ces grandeurs et l'intensité du champ aimantant.

1) *Substances ferromagnétiques.* — Si on fait croître l'intensité H du champ, l'aimantation spécifique σ et l'intensité d'aimantation I de la substance placée dans ce champ croissent d'abord assez rapidement, puis plus lentement et tendent vers une limite qu'ils ne peuvent dépasser, même en augmentant considérablement l'intensité du champ. Si l'on fait alors décroître cette dernière grandeur, I et σ diminuent, mais moins rapidement qu'ils n'ont augmenté et il reste toujours un magnétisme résiduel quand le champ est redevenu nul.

2) *Substances paramagnétiques et diamagnétiques.* — Pour celles-ci, au contraire, il y a proportionnalité entre M , σ et I . Si l'on appelle $\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_n$; $I_1, I_2 \dots I_n$ les aimantations spécifiques et les intensités d'aimantation d'une de ces substances placée successivement dans des champs magnétiques d'intensité $H_1, H_2 \dots H_n$, on a :

$$\frac{\sigma_1}{H_1} = \frac{\sigma_2}{H_2} = \dots = \frac{\sigma_n}{H_n} = \text{Cte} = K$$

$$\frac{I_1}{H_1} = \frac{I_2}{H_2} = \dots = \frac{I_n}{H_n} = \text{Cte} = X$$

Ces constantes sont appelées :

K : coefficient d'aimantation spécifique ou susceptibilité spécifique,

X : susceptibilité magnétique.

Ce sont deux constantes physiques bien déterminées, caractéristiques d'une substance donnée. Elles sont liées entre elles par la relation :

$$X = K \cdot D.$$

(D étant la densité de la substance).

En effet, tout corps placé dans un champ magnétique prend un moment :

$$M = I.v \text{ ou } M = \sigma.m$$

$$\text{Or, } I = x.H \text{ et } \sigma = K.H$$

$$\text{Donc, } M = x.H.v \text{ ou } M = K.H.m$$

$$\text{d'où } x.v = K.m$$

$$\text{et } x = K. \frac{m}{v} = K.D$$

Pour les substances paramagnétiques, le coefficient d'aimantation K est inversement proportionnel à la température absolue comme l'a montré Pierre CURIE (1). Si K_t est la susceptibilité spécifique à la température absolue T on a :

$$K_t = \frac{C}{T}$$

C étant la constante de Curie.

Au contraire, pour les substances diamagnétiques, la susceptibilité spécifique est indépendante de la température, sauf cependant pour le bismuth, l'antimoine, le graphite et le tellure pour lesquels K décroît quand la température augmente.

Afin de distinguer les corps paramagnétiques des diamagnétiques, on affecte du signe $+$ les constantes paramagnétiques et du signe $-$ les constantes diamagnétiques. Ces valeurs étant toujours très petites, dans le système C. G. S., on les exprime par un chiffre multiplié par 10^{-6} . Pour l'eau, par exemple, on écrit :

$$K = - 0,72 \times 10^{-6};$$

ou bien :

$$10^6. K = - 0,72.$$

THEORIE DE LANGEVIN SUR LE DIAMAGNETISME.

Le diamagnétisme résulte de la modification qu'un champ magnétique fait subir au mouvement des électrons contenus dans les atomes. On sait que l'on peut admettre, en première approximation, qu'un atome est constitué, par un noyau central possédant une certaine charge positive $n. e$, autour duquel gravitent n électrons possédant chacun une charge négative $- e$. La charge totale des électrons ($- e$). n est, en valeur absolue, égale à la charge positive du noyau.

Si l'un des électrons fait x tours par seconde sur son orbite

circulaire, il produit dans l'espace environnant un champ magnétique égal à celui d'un aimant perpendiculaire au plan de l'orbite et possédant un moment magnétique M donné par la formule $M = S \cdot x \cdot e$ (S étant l'aire limitée par l'orbite).

Si l'on admet que toutes les orbites d'un atome forment un tout rigide, leurs moments se composent. Deux cas peuvent alors se présenter :

1) Le moment résultant est différent de zéro. L'atome a un moment magnétique. Quand la substance n'est pas soumise à un champ, les moments de ses atomes sont répartis au hasard dans toutes les directions. Lorsque l'atome est placé dans un champ magnétique, celui-ci tend à rendre tous les axes magnétiques des atomes parallèles à sa direction : il apparaît un moment résultant dirigé dans le sens du champ : la substance est paramagnétique.

2) Le moment atomique résultant est nul par suite de la symétrie de l'atome. La substance n'est pas paramagnétique.

P. LANGEVIN (2) se basant sur les lois de l'électrodynamique a montré que, dans les deux cas, il se produit un certain diamagnétisme dû à la modification des moments magnétiques des électrons sous l'action du champ. Si celui de l'atome est nul, ce diamagnétisme se manifeste seul. Mais pour les substances ayant un certain moment magnétique, celui produit par le champ se combine au moment propre de l'atome, et comme le premier est toujours beaucoup plus fort que le second, il le masque complètement.

CHAPITRE II

THÉORIE ET DESCRIPTION DES APPAREILS UTILISÉS POUR LA MESURE DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES

PRINCIPE DE LA MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

La première méthode employée pour la mesure des susceptibilités magnétiques fut indiquée par FARADAY en 1830 (97). Elle est basée sur le principe suivant :

Le corps étudié est placé dans un champ magnétique non uniforme, où il est soumis à l'action d'une force produite par ce champ et proportionnelle à celui-ci. La mesure de cette force et la connaissance de l'intensité du champ magnétisant permettent de calculer le coefficient d'aimantation spécifique de la substance examinée dont on a ainsi une *mesure absolue*. Le plus souvent, on n'effectue qu'une *mesure relative*, par comparaison avec une substance choisie pour étalon dont la susceptibilité est connue avec précision, et pour laquelle l'opération est effectuée dans les mêmes conditions.

Les différentes méthodes utilisées pour la mesure des susceptibilités magnétiques reposent presque toutes sur ce principe. Elles ne diffèrent que par les procédés de mesure de la force exercée sur le corps. Celle-ci peut-être mesurée par compensation, par une autre force, ou bien directement soit à l'aide d'une balance à poids, soit par un dispositif utilisant la torsion d'un fil. Nous examinerons quelques types de ces appareils.

Mesure de la force par compensation.

Appareil de Foex (3) (fig. 1). — Le corps dont on veut mesurer la susceptibilité est placé dans un tube de verre horizontal A suspendu dans un champ magnétique par 5 fils qui lui permettent de prendre un mouvement de translation suivant la direction de la force et lui interdisent tout autre déplacement.

Trois de ces fils sont situés dans un plan perpendiculaire au tube. Les deux autres forment un V dans un plan parallèle à celui des premiers. Les déplacements du tube (perpendiculaires au plan de la figure) sont observés grâce à un miroir solidaire de ce tube.

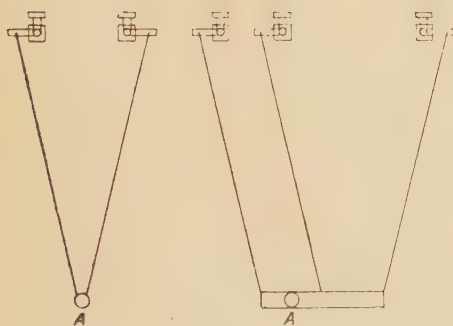


Figure 1

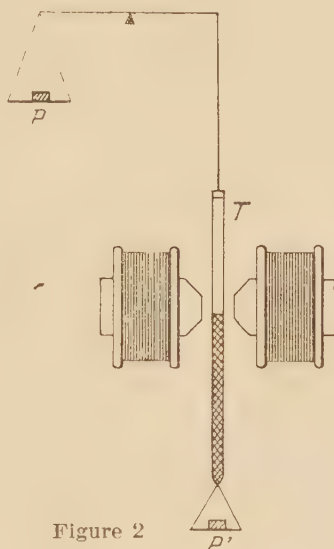


Figure 2

Afin de mesurer la force exercée sur le corps étudié, on en fait agir une seconde directement opposée et produite par un électrodynamomètre, de façon à ramener le tube à sa position initiale. Une simple lecture sur l'électrodynamomètre gradué permet de connaître l'intensité de cette force.

Mesure de la force par une balance à poids.

Appareil de Pascal (4) (fig. 2). — La substance à étudier est placée dans un tube de verre T suspendu au fléau d'une balance.

A l'extrémité inférieure du tube est suspendu un plateau portant des poids p' . L'équilibre est réalisé par une tare fixe p . Le niveau supérieur de la substance dans le tube de verre est placé au centre du champ d'un puissant électroaimant.

Quand on fait passer le courant dans l'électro-aimant, le tube est soulevé ou abaissé suivant que la matière qu'il contient est paramagnétique ou diamagnétique. On rétablit alors l'équilibre en faisant varier la tare p' .

La susceptibilité est déterminée par comparaison avec une substance étalon avec laquelle on opère de la même façon.

Pour la détermination de la susceptibilité des liquides, PASCAL emploie un autre dispositif (5), formé simplement par un tube en U recourbé en siphon. La branche terminale rectiligne est placée verticalement au centre d'un électroaimant E . La branche formant siphon plonge dans un large cristallisoir C porté par un chariot dont les déplacements verticaux peuvent être mesurés par un vernier.



Figure 3

Les forces F et F' exercées par le champ sur le corps étudié et sur l'étalon sont mesurées par les dénivellations qu'il faut faire subir au cristallisoir pour maintenir le liquide à son niveau primitif dans la branche placée au centre de l'électroaimant.

Mesure de la force par une balance de torsion.

Appareil de Pierre Curie.

En 1895, P. CURIE (6) publiait un important travail sur les propriétés magnétiques des corps à différentes températures. Il avait employé pour ses recherches l'appareil installé au laboratoire du Professeur DOMMER, à l'Ecole de Physique et Chimie industrielles de la Ville de Paris, et qui était un perfectionnement des dispositifs employés antérieurement par FARADAY (97) et BECQUEREL (98).

Il comprenait essentiellement un électroaimant dit de Faraday

dont les axes des bobines, qui ne sont pas dans le prolongement l'une de l'autre, forment entre eux un angle déterminé. Le corps est placé en un point O situé dans le plan horizontal P défini par les axes des bobines et à leur intersection. Ce point O se trouve donc aussi sur la ligne $x'x$, intersection du plan horizontal P et du plan de symétrie vertical des 2 bras de l'électroaimant (fig. 4).

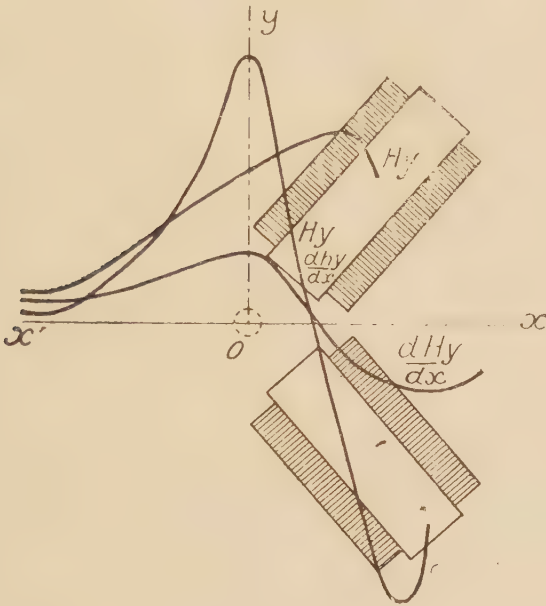


Figure 4

En ce point le champ magnétique d'intensité H_y est dirigé dans le plan vertical suivant Oy , normal à $O, x x'$. La force agissante f à laquelle est soumis le corps est dirigée suivant l'axe $O x x'$.

Si l'on appelle I l'intensité d'aimantation spécifique et M la masse du corps, cette force f est égale à :

$$(1) f = M.I. \frac{dH_y}{dx}$$

$\frac{dH_y}{dx}$ représentant le gradient du champ suivant Ox .

Or, pour les corps paramagnétiques et diamagnétiques, l'in-

tensité d'aimantation spécifique est, comme nous l'avons rappelé, égale au produit du coefficient d'aimantation spécifique K par l'intensité du champ.

$$I = K. Hy$$

D'où, en remplaçant I par cette valeur dans l'équation (1),

$$(2) f = M.K. Hy \frac{dHy}{dx}$$

Cette formule (2) permet donc de déduire, de la mesure de la force f , le coefficient spécifique K du corps de masse M , si l'on connaît Hy .

P. CURIE étudia les variations du champ Hy , ainsi que sa dérivée $\frac{dHy}{dx}$ et que l'expression $Hy \frac{dHy}{dx}$ en fonction de la position du corps d'épreuve suivant l'axe $O x x'$. Les courbes de variation obtenues sont représentées sur la figure (4) où les valeurs du champ sont rabattues sur le plan horizontal et portées en ordonnées sur $O x x'$. Elles montrent que le produit

$\frac{d Hy}{dx}$ est maximum au point O . C'est en ce point que la force f , maximum, pourra être mesurée avec le plus de précision. En outre, on pourra utiliser des corps assez volumineux et les déplacer légèrement suivant $O x x'$ sans que cette force soit sensiblement changée. Le corps étudié sera donc placé en ce point.

CURIE introduisait le corps, divisé en petits fragments si c'était un solide, dans une ampoule de verre ou de porcelaine placée au point O . Cette ampoule était suspendue à un équipement mobile soutenu par un fil de torsion situé de telle sorte que l'ampoule puisse se déplacer suivant Ox . Ce fil est choisi de telle sorte que les déplacements ne soient pas trop considérables (fig. 5).

L'équipage mobile, suspendu au fil de torsion F , comporte une charpente en cuivre $E A B$ supportant d'un côté l'ampoule D contenant le corps mesuré et de l'autre côté une petite plate-forme π sur laquelle on place des poids de façon à assurer l'équilibre. Une palette verticale P sert d'amortisseur. Les rotations de l'équipage sont repérées à l'aide d'un microscope μ en visant un micromètre M solidaire de l'équipage et éclairé par un miroir G .

Toutes les mesures effectuées par P. CURIE avec cet appareil

étroit et à pôles biseautés, porté par un chariot C qui permet, grâce à une vis sans fin V, de le déplacer horizontalement perpendiculairement à son plan.

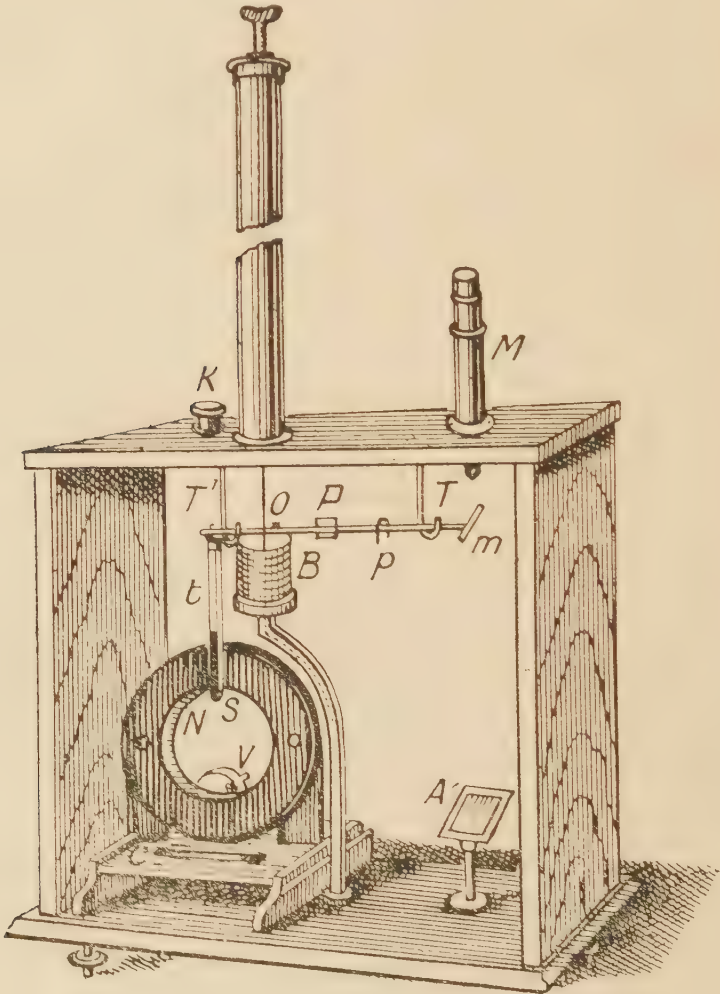


Figure 6

2) Un équipage destiné à supporter le tube contenant le corps à examiner, et suspendu par un fil de torsion. Cet équipage est disposé de telle sorte que le tube *t* se place au milieu de l'entrefer.

Il est constitué par une tige $T T'$, à une extrémité de laquelle est accroché le tube t ; l'autre extrémité supportant une division micrométrique m , un contrepoids P et un cavalier p qui permettent d'obtenir l'horizontalité de $T T'$. Ce fléau est suspendu en O au fil de torsion et comporte, en outre, un dispositif d'amortissement constitué par une palette B plongeant dans un liquide visqueux. Un microscope M permet de mesurer les angles de torsion par visée des déplacements du micromètre m éclairé par un miroir A .

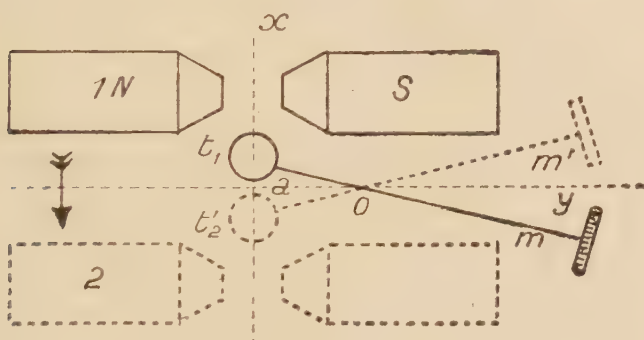


Figure 7.

Usage de l'appareil. — L'aimant étant d'abord éloigné, on le rapproche progressivement du corps. Celui-ci est attiré s'il est paramagnétique, repoussé s'il est diamagnétique. Dans les deux cas, la déviation observée au micromètre s'accroît au fur et à mesure que l'aimant se rapproche, passe par un maximum (position 1 de l'aimant et t_1 du tube dans la figure 7), puis diminue et redevient nulle quand le corps se trouve exactement dans l'entrefer. L'aimant continuant à se déplacer dans le même sens, la déviation se produit en sens inverse, passe comme précédemment par un maximum (position 2 de l'aimant et t_2 du tube) et s'annule quand l'aimant s'est suffisamment éloigné.

On note au micromètre les deux déviations maximales auxquelles correspondent les deux positions de l'aimant pour lesquelles la force agissante est maximum. Soit Δ le total de ces deux élongations.

On compare ensuite cette déviation Δ à celle obtenue dans les mêmes conditions avec la substance étalon.

CALCUL DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.

Soient respectivement Δ'' , Δ' et Δ , les déviations mesurées en opérant successivement et dans les mêmes conditions avec le tube de verre vide (Δ''), avec le même tube rempli du corps étalon (Δ'), puis du corps étudié (Δ).

Désignons par K le coefficient d'aimantation spécifique du corps, par K' celui de l'étalon, par m et m' les poids de substance et d'étalon ayant été mis en œuvre et par d et d' les déviations dues à ces quantités m et m' . Le rapport des deux coefficients K et K' est tiré de la formule :

$$\frac{d}{d'} = \frac{K.m}{K'.m'}$$

Or la déviation d due au corps est égale à :

$$d = \Delta - \Delta''$$

si le corps et le tube sont paramagnétiques. Si le corps est paramagnétique et le tube diamagnétique

$$d = \Delta + \Delta''.$$

On généralise cette formule, de même que celle donnant d' ($d' = \Delta' - \Delta''$) en attribuant aux déviations Δ , Δ' , Δ'' , des signes positifs, si elles correspondent à des produits paramagnétiques (c'est-à-dire s'il y a attraction), et des signes négatifs, si elles correspondent à des produits diamagnétiques (c'est-à-dire s'il y a répulsion).

On obtient alors la formule générale suivante qui permet de calculer K :

$$\frac{\Delta - \Delta''}{\Delta' - \Delta''} = \frac{K.m}{K'.m'}$$

Calcul précis de la susceptibilité magnétique en tenant compte de la correction due au magnétisme de l'air.

Cependant, afin d'avoir une valeur exacte du coefficient K , il faut tenir compte du magnétisme de l'air dont l'effet a été négligé dans la formule précédente. Un calcul précis du terme correctif correspondant a été donné par Mme COTTON FEYTI (8).

La force F exercée sur le tube seul, rempli d'air, peut être considérée

comme la résultante de deux termes : une force f_v relative au tube, et une force f_a relative à l'air contenu dans le tube :

$$(1) F = f_a + f_v$$

Quand le tube est rempli par une masse m_1 d'une substance A de coefficient d'aimantation K_1 la force F_1 qu'il subit est égale à :

$$(2) F_1 = f_v + f_s + f_a$$

f_s étant relative à l'action sur la substance A,

f_a à l'action sur l'air interstitiel.

En retranchant membre à membre (1) de (2)

$$F_1 - F = f_s + f_a - f_a = f_s = f''_a$$

f''_a étant la force qui s'exercerait sur la masse d'air m_{1a} occupant le même volume que la substance.

Or, nous avons vu précédemment (formule 2 page 20), que la force s'exerçant sur la substance est égale à :

$$f_s = m_1 \cdot K_1 \cdot H \cdot \frac{dH}{dy}$$

En appelant K_a le coefficient d'aimantation spécifique de l'air :

$$f''_a = m_{1a} \cdot K_a \cdot H \cdot \frac{dH}{dy}$$

On a alors :

$$F_1 - F = (m_1 \cdot K_1 - m_{1a} \cdot K_a) \cdot H \cdot \frac{dH}{dy}$$

On aurait de même avec une deuxième substance

$$F_2 - F = (m_2 \cdot K_2 - m_{2a} \cdot K_a) \cdot H \cdot \frac{dH}{dy}$$

En divisant membre à membre :

$$\frac{F_1 - F}{F_2 - F} = \frac{m_1 K_1 - m_{1a} K_a}{m_2 K_2 - m_{2a} K_a}$$

De cette formule on peut déduire K_2 si l'on connaît K_1 . On a en effet :

$$(F_1 - F) m_2 K_2 = (F_2 - F) m_1 K_1 + (F_1 - F) m_{2a} K_a - (F_2 - F) m_{1a} K_a$$

et en divisant chaque membre par $(F_1 - F) m_2 K_1$

$$(A) \quad \frac{K_2}{K_1} = \frac{F_2 - F}{F_1 - F} \cdot \frac{m_1}{m_2} + \frac{m_{2a} K_a}{m_2 K_1} - \frac{F_2 - F}{F_1 - F} \cdot \frac{m_{1a} K_a}{m_2 K_1}$$

Soient d_1 et d_2 les densités des deux substances et a celle de l'air :

$$m_1 a = \frac{m_1}{d_1} a \quad \text{et} \quad m_2 a = \frac{m_2}{d_2} a$$

Si l'on appelle r le terme $\frac{F_2 - F' m_1}{F_1 - F' m_2}$, la formule A devient :

$$\frac{K_2}{K_1} = r + \frac{a}{d_2} \cdot \frac{K_a}{K_1} - r \frac{a \cdot K_a}{K_1} \cdot \frac{1}{d_1}$$

Où :

$$(B) \quad \frac{K_2}{K_1} = r \cdot \left[1 + \frac{a \cdot K_a}{K_1} \left(\frac{1}{r d_2} - \frac{1}{d_1} \right) \right]$$

Pour l'air : $a \cdot K_a = 0,026 \times 10^{-6}$.

Si l'on prend l'eau comme corps étalon $K_1 = -0,72 \times 10^{-5}$

$$\text{et } \frac{a \cdot K_a}{K_1} = 0,036.$$

On obtient alors la formule suivante :

$$K_2 = -0,72 \times r \left[1 - 0,036 \left(\frac{1}{r \cdot d_2} - 1 \right) \right] \cdot 10^{-6}$$

qui donne la valeur exacte de K_2 . C'est cette formule que nous emploierons pour tous nos calculs.

BALANCE CURIE-CHENEVEAU — Deuxième modèle.

Le premier modèle que nous venons de décrire présentait certains inconvénients : la manipulation de la vis d'entraînement causait des trépidations se répercutant sur le fil de torsion. D'autre part le changement parfois nécessaire de ce fil de torsion obligeait à faire varier le liquide amortisseur dont la composition optima pour chaque cas ne s'obtenait qu'après de longs tâtonnements. C'est pourquoi CURIE et CHENEVEAU apportèrent quelques modifications à leur appareil et présentèrent un second modèle à la Société Française de Physique en avril 1906 (9).

Ce modèle est représenté sur la figure (8). Il diffère du premier par les caractéristiques suivantes :

1) Au lieu d'imprimer à l'aimant un mouvement de translation perpendiculaire à son plan, on lui fait subir un mouvement

manipulateur E que l'on tourne à la main. Il est beaucoup plus doux que le premier.

2) Les déviations peuvent alors être mesurées par la méthode du miroir tournant de Poggendorf. Le micromètre et le microscope du premier modèle sont supprimés, mais l'équipage mobile porte un petit miroir M placé sur le même axe que le fil de torsion.

3) Le système d'amortissement a été également modifié et remplacé par un secteur de cuivre S placé à l'extrémité de la branche horizontale de l'équipage mobile et se déplaçant entre les pôles d'un petit aimant A. L'amortissement est réalisé par les courants de Foucault créés par cet aimant dans le secteur de cuivre. Le degré d'amortissement peut être réglé, suivant le fil de torsion employé, en déplaçant l'aimant A, ce qui fait pénétrer plus ou moins le secteur S à l'intérieur de celui-ci.

4) Enfin, le mode de suspension du tube est différent : il est accroché par son bouchon traversé par un petit crochet en laiton. Dans le premier modèle, il était retenu par un rebord dans un anneau d'aluminium placé à l'extrémité du fléau.

Modifications proposées. — De nombreux savants ont utilisé la balance de Curie Chéneveau pour leurs recherches magnétiques, et un certain nombre d'entre eux cherchèrent à y apporter des perfectionnements permettant de rendre l'appareil plus sensible et plus précis.

Ainsi WOLFERS (10) remplace les leviers de transmission par des poulies afin de démultiplier les mouvements du manipulateur. Pour obtenir un réglage précis, il ajoute à l'équipage mobile une longue aiguille dont la pointe doit être superposée à un repère. D'après ce même auteur, les fils de torsion en laiton, argent, bronze écroui, donnent de mauvais résultats. Par contre, il obtint des mesures très précises avec des fils de quartz. Enfin, il place dans la cage de la balance un sel radioactif afin de prévenir les attractions électrostatiques.

M. GRENET (11) emploie un électroaimant mobile et modifie la forme de l'équipage.

GRAY et FARQUHARSON (12) accrochent le fil de suspension en coïnant ses extrémités dans des crochets. Ils règlent la hauteur du tube en faisant monter ou descendre la tige qui soutient le fil par une vis au lieu de le faire par simple glissement, ce qui évite des à-coups pouvant être dangereux pour le fil. Les vitres de la cage sont remplacées par des plaques de cuivre afin d'évi-

ter les influences électrostatiques. Enfin, ils scellent leur appareil sur une table de pierre.

DUCH (13) conseille la soudure des boucles extrêmes du fil de torsion sur ses attaches. Il emploie un petit niveau à bulle sur le fléau pour en régler avec exactitude l'horizontalité et une lunette à réticule pour le repérage précis de la position du tube dans l'entrefer. Il entraîne l'aimant par un mouvement d'horlogerie.

WILSON (14) utilise un électroaimant pouvant se déplacer par translation sur des rails perpendiculaires à son plan. L'échantillon est suspendu à un fil d'aluminium qui forme l'extrémité d'un fléau suspendu à un fil de bronze phosphoreux. Une palette plongeant dans un bain d'huile sert d'amortisseur.

Précision de la balance Curie-Chéneveau.

Le degré de précision des résultats obtenus avec la balance magnétique Curie-Chéneveau a été très discuté. Les uns, comme HOARE (15), GRAY et DAKERS (16) prétendent qu'on ne peut obtenir des résultats bien précis. Cependant, la plupart de ceux qui ont utilisé cet appareil ont obtenu une précision au moins égale à 1 %. URBAIN (17) compte sur une précision de 2,5 % pour les solides. Mais PASCAL (18) obtient facilement 1/150 et CHENEVEAU 1 %. WOLFERS (20) constate qu'il est très facile d'avoir une précision de 1 % et qu'en prenant quelques précautions on peut bien atteindre quelques dixièmes pour 100. DUCH (13) de son côté, prétend obtenir avec la balance modifiée par lui une précision de 1/1000. GRAY et CRUICKSHANK (19) soutiennent qu'on peut obtenir une grande précision et que les variations observées par HOARE et GRAY-DAKERS sont dues à la non fidélité du fil de torsion.

CHAPITRE III

ÉTUDE PERSONNELLE DE LA BALANCE CURIE-CHÉNEVEAU

Nous avons utilisé pour nos recherches le deuxième modèle de la balance magnétique Curie-Chéneveau. La seule modification apportée était le mode de transmission du mouvement de rotation à l'aimant. Nous avons adopté le dispositif utilisé par P. CORRIEZ (21) : au lieu de faire tourner l'aimant par l'intermédiaire d'un levier et de deux cordons mûs à la main, une rotation très régulière est produite par le jeu d'une poulie reliée par une courroie à un petit moteur universel. Le moteur très démultiplié tourne à un tour par minute. La vitesse de rotation de l'aimant peut encore être réduite grâce à un jeu de poulies de rayons différents. Un inverseur permet de faire tourner l'aimant soit dans un sens, soit dans l'autre.

Ce mode de rotation présente l'avantage d'être très doux et de n'imprimer aucune secousse au tube contenant le corps mesuré. De plus, la manipulation est très simplifiée et ne demande aucun effort, alors qu'en opérant à la main il faut s'astreindre à faire tourner la vis de commande très doucement et sans à-coups, ce qui est délicat et, dans une série de mesure, difficilement réalisable d'une façon toujours identique.

INFLUENCE DE LA VITESSE DE ROTATION DE L'AIMANT.

Dès le début de nos recherches nous avons remarqué, dans certains cas, des erreurs très importantes, pouvant aller jusqu'à 25 %, que nous avons attribuées au mode de transmission. Par

exemple, étudiant un échantillon de Bismuth, nous avons obtenu des résultats très différents, une première série de mesures nous donnant pour susceptibilité une valeur moyenne d'environ $— 1,50 \times 10^{-6}$, puis une deuxième série une valeur de $— 1,30 \times 10^{-6}$. Nous nous sommes alors aperçu que, pour cette deuxième série de mesures, la vitesse de rotation de l'aimant n'était plus la même, ayant placé par hasard la courroie de transmission sur une autre gorge de la poulie. Nous n'avions observé rien d'analogue en opérant avec du benzène et du tétrachlorure de carbone purs que nous avons utilisé comme corps d'épreuve pour la mise au point de la balance, et dont nous avons mesuré la susceptibilité sans nous inquiéter de la vitesse de rotation de l'aimant. Avec du Mercure, nous avons retrouvé le phénomène observé pour le Bismuth, c'est-à-dire des résultats semblablement discordants.

Nous avons alors entrepris une étude systématique de l'influence de la vitesse de rotation de l'aimant en mesurant dans des conditions variables la susceptibilité magnétique de trois corps d'épreuve très purs (benzène, tétrachlorure de carbone, mercure) de densités différentes et dont les susceptibilités spécifiques sont connues avec précision. Nous avons aussi employé un échantillon de Bismuth. Les changements de vitesse s'obtenaient simplement par le relai de poulies de tailles différentes, intercalé entre le moteur et la roue entraînant l'aimant. Nous avons utilisé quatre vitesses différentes correspondant à des révolutions de l'aimant de 180° , respectivement en 6 — 10 — 20 et 30 minutes. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.

Nous voyons, d'après ces résultats, qu'avec le benzène et le tétrachlorure de carbone on obtient, quelle que soit la vitesse, des résultats dont la différence est inférieure à la précision des mesures. Nos nombreuses déterminations nous ont conduit aux valeurs de susceptibilités suivantes :

Pour le benzène :

$$K. 10^6 = — 0,711;$$

Pour le tétrachlorure de carbone :

$$K. 10^6 = — 0,431.$$

Ces valeurs sont peu différentes de celles obtenues pour le benzène par ISNARDI et GANS (22) :

$$K. 10^6 = — 0,712$$

TABLEAU I

Temps d' 1/2 révolution de l'aimant	6'	10'	20'	30'
K 10°				
Benzène	— 0,712	— 0,709	— 0,710	— 0,709
	— 0,714	— 0,711	— 0,711	— 0,713
	— 0,714	— 0,714	— 0,713	— 0,712
	— 0,710	— 0,715	— 0,710	— 0,711
	Moyenne : — 0,712	Moyenne : — 0,712	Moyenne : — 0,711	Moyenne : — 0,711
Tétrachlorure de carbone	— 0,431	— 0,433	— 0,429	— 0,430
	— 0,430	— 0,434	— 0,430	— 0,433
	— 0,433	— 0,430	— 0,428	— 0,429
	— 0,429	— 0,431	— 0,432	— 0,431
	Moyenne : — 0,431	Moyenne : — 0,432	Moyenne : — 0,430	Moyenne : — 0,431
Mercure	— 0,2001	— 0,2270	— 0,1679	— 0,1681
	— 0,2004	— 0,2254	— 0,1681	— 0,1678
	— 0,1996	— 0,2251	— 0,1679	— 0,1682
	— 0,1992	— 0,2259	— 0,1682	— 0,1681
	— 0,2003	— 0,2246	— 0,1678	— 0,1679
	— 0,1994	— 0,2250	— 0,1680	— 0,1681
	— 0,2004	— 0,2248	— 0,1680	— 0,1678
	— 0,2006	— 0,2257	— 0,1681	— 0,1680
	— 0,2002	— 0,2246	— 0,1682	— 0,1683
	— 0,1993	— 0,2255	— 0,1679	— 0,1681
	— 0,1999	— 0,2244	— 0,1681	— 0,1679
	Moyenne : — 0,200	Moyenne : — 0,225	Moyenne : — 0,168	Moyenne : — 0,168
Bismuth	— 1,426	— 1,508	— 1,298	— 1,296
	— 1,437	— 1,512	— 1,295	— 1,303
	— 1,440	— 1,501	— 1,304	— 1,306
	— 1,425	— 1,492	— 1,308	— 1,307
	— 1,420	— 1,502	— 1,295	— 1,301
	— 1,433	— 1,490	— 1,302	— 1,298
	— 1,436	— 1,502	— 1,309	— 1,294
	— 1,438	— 1,494	— 1,306	— 1,301
	Moyenne : — 1,43	Moyenne : — 1,50	Moyenne : — 1,30	Moyenne : — 1,30

et par COURTY (23) :

$$K. 10^6 = - 0,712.$$

Pour le tétrachlorure de carbone PASCAL (24) donne :

$$K. 10^6 = - 0,429$$

et COURTY (23) :

$$K. 10^6 = - 0,428.$$

Dans le cas du mercure, au contraire, on constate une différence de 25 % environ entre les valeurs extrêmes. Pour des vitesses de rotations supérieures à 1/2 tour en 20 minutes les résultats varient suivant les vitesses utilisées, tandis que pour des vitesses inférieures, les résultats sont constants quelle que soit la vitesse.

Nous avons obtenu, en effet, avec des vitesses de rotation de 1/2 tour en 20 ou en 30 minutes, pour valeur de la susceptibilité spécifique du mercure :

$$K. 10^6 = - 0,168.$$

Cette valeur est voisine de celle adoptée ces dernières années par différents auteurs :

BATES et TAÏ (25) :

$$K. 10^6 = - 0,1675.$$

BATHNAGAR et NEVGI (26) :

$$K. 10^6 = - 0,172.$$

VOGT (27) :

$$K. 10^6 = - 0,168.$$

ARAVAMUTHACHARI (28) :

$$K. 10^6 = - 0,166.$$

CONCLUSIONS.

1°) Dans le cas de corps de densités peu différentes de celle de l'eau employée comme étalon, le temps de révolution de l'aimant n'a pas d'influence marquée.

2°) Dans le cas de corps de densités très différentes de celle de l'étalon, le temps de révolution doit être d'au moins 1/2 tour en vingt minutes pour obtenir des résultats exacts. Ce sont là les conditions que nous adopterons par la suite dans notre travail.

FILS DE TORSION.

Nous avons d'abord employé un fil de platine de 12/100 de diamètre. Mais ce fil présentait certains phénomènes d'hystérésis mécanique : les cinq ou six premières mesures effectuées après un repos étaient variables et inférieures à celles que l'on obtenait ensuite et qui restaient alors à peu près constantes. Après avoir été recuit plusieurs fois ce fil continuait à présenter ce phénomène, quoique à un degré bien moindre.

Un fil d'argent de 15/100 mm. ne nous a pas donné non plus de résultats fidèles.

Au contraire, un fil de tungstène de 10/100 mm. nous a donné d'excellents résultats, précis et fidèles, sans aucun phénomène d'hystérésis. En deux ans, les déviations observées pour un même tube n'ont subi aucun changement.

Le fil de torsion était attaché à ses deux extrémités par un nœud et soudé avec de la cire à cacheter.

UTILISATION DE LA BALANCE — PRECAUTIONS A PRENDRE.

1) Le tube contenant la substance étudiée était suspendu au fléau par un petit crochet de cuivre électrolytique traversant le bouchon. Nous avons remarqué, comme l'avait déjà constaté COURTY (23), que la position du bouchon dans le tube devait tou-



Figure 9

jours être exactement la même, sinon les déviations obtenues sont variables. Ainsi, avec un premier tube, nous avons trouvé les déviations suivantes en faisant tourner à chaque fois le bouchon de 90° :

— 28, — 29, — 29, — 28,5.

De même un deuxième tube nous a donné successivement :

— 32, — 30, — 30,5, — 31,5.

Il est donc nécessaire de tracer deux repères sur le tube : (1) correspondant à l'extrémité inférieure du bouchon et (2) perpendiculaire à (1) devant lequel on place toujours la boucle du crochet. On trace aussi un repère sur le bouchon au-dessous de cette boucle, de façon à s'assurer que le crochet ne tourne pas dans le bouchon. Grâce à ces précautions, le bouchon est toujours placé de la même façon et un tube plein d'air nous a toujours donné la même déviation pendant toute la durée de nos recherches.

2) La suspension du tube a également une grande importance. Celui-ci doit se trouver exactement au milieu de l'entrefer et être bien parallèle aux pôles de l'aimant. Pour cela il faut que la balance soit bien horizontale, ce qui est réalisé grâce aux vis de réglage des pieds, avec un niveau à bulle. Il est également nécessaire que le fléau soit bien horizontal, ce que l'on obtient en déplaçant le contre-poids.

3) La substance étalon et celle qui est étudiée doivent occuper la même hauteur du tube. Cette hauteur sera de préférence celle de l'entrefer comme l'a montré COURTY.

4) Dans le cas de poudres, il faut les tasser très soigneusement de façon à réduire le plus possible l'air interstitiel.

MARCHE D'UNE MESURE ET EXEMPLE.

Mesure de la susceptibilité spécifique d'un échantillon de benzène :

Déviation produite par le tube plein d'air :

$$\Delta'' = 130 \text{ mm.}$$

Le tube taré est rempli d'eau jusqu'à un trait de repère correspondant à la hauteur de l'entrefer et pesé.

Poids d'eau : $p' = 0 \text{ gr. } 6142.$

Déviation produite par le tube et l'eau :

$$\Delta' = 315 \text{ mm.}$$

Le tube séché est ensuite rempli de benzène jusqu'au même trait et pesé :

Poids de benzène : $p = 0,4892.$

Déviatiun produite par le tube contenant le benzène :

$$\Delta = 277 \text{ mm.}$$

En ne tenant pas compte de la correction due au magnétisme de l'air la susceptibilité est donnée par la formule :

$$10^6 \cdot K = \left(\frac{\Delta - \Delta''}{\Delta' - \Delta''} \cdot \frac{m'}{m} \right) \cdot 0,72 = \frac{277 - 130}{315 - 130} \cdot \frac{0,6142}{0,4892} \cdot 0,72$$

(0,72 étant la susceptibilité spécifique de l'eau.)

Une valeur plus précise est donnée par la formule due à Mme COTTON FEYTIS (voir page 26) comportant la correction nécessitée par le magnétisme de l'air :

$$K \cdot 10^6 = 0,72 \cdot r \left[1 - 0,036 \left(\frac{1}{r \cdot d} - 1 \right) \right]$$

r étant le terme $\left(\frac{\Delta' - \Delta''}{\Delta' - \Delta''} \cdot \frac{m'}{m} \right)$ et d la densité du benzène.

On obtient ainsi :

$$K \cdot 10^6 = - 0,712.$$

PRECISION DES MESURES

Les erreurs que l'on peut faire portent soit sur la lecture des déviations, soit sur les pesées. La lecture de l'échelle graduée se fait facilement à 0 mm. 25 près. Les déviations sont donc obtenus à 0 mm. 5 près puisqu'on les obtient par différence entre 2 lectures sur l'échelle graduée. Les pesées sont faites au 1/10 mmgr.

Prenons un exemple : calcul de la susceptibilité du benzène. Nous avons vu (page 24) que, en prenant l'eau comme étalon, la susceptibilité est donnée par la formule :

$$r = \frac{\Delta - \Delta''}{\Delta - \Delta'} \cdot \frac{m'}{m} \cdot 0,72$$

Nous avons trouvé ainsi :

$$\Delta'' = 130 \pm 0,5.$$

$$\Delta' = 315 \pm 0,5.$$

$$\Delta = 277 \pm 0,5.$$

$$m = 0,4892 \pm 0,0001$$

$$m' = 0,6142 \pm 0,0001.$$

L'erreur sur r sera donc :

$$\Delta r = \frac{0,5 + 0,5}{277 - 130} + \frac{0,5 + 0,5}{315 - 130} + \frac{0,0001}{0,6142} + \frac{0,0001}{0,4892},$$

$$\text{Ou } \Delta r = \frac{0,69}{100} + \frac{0,54}{100} + \frac{0,01}{100} + \frac{0,02}{100}$$

$$\Delta r = 1,26 \%$$

En réalité la précision de nos mesures est très supérieure car tous les chiffres obtenus sont la moyenne de très nombreuses mesures. Ainsi la déviation $\Delta'' = 130$, due au tube seul est la moyenne obtenue au cours de plus de trente expériences comportant chacune douze mesures. De même, celle due à l'eau est la moyenne d'une trentaine de déterminations portant sur des prises d'essai différentes et comportant chacune quinze mesures.

On peut donc admettre que ces deux valeurs obtenues une fois pour toutes ont une grande précision et que l'erreur porte seulement sur les mesures affectrices avec l'échantillon à mesurer.

CHAPITRE IV

HISTORIQUE DES RECHERCHES SUR LA SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DU BISMUTH

BRUGMAN en 1778, puis LE BAILLIF en 1827, constatèrent les premiers que le Bismuth était repoussé par un aimant. En 1846, FARADAY (29) après montra que le Bismuth est fortement diamagnétique. Il observa que, en suspendant une baguette de métal coupée parallèlement à l'axe principal entre les pôles d'un électroaimant de façon à ce qu'elle puisse tourner autour d'un axe horizontal, cette baguette s'orientait de telle sorte que l'axe principal faisait un angle déterminé avec les lignes de force. BECQUEREL obtint des résultats semblables. Quelques années plus tard, MATTEUCI constatait qu'un aimant tournant repoussait différemment le Bismuth suivant que l'échantillon était taillé parallèlement ou perpendiculairement au plan de clivage.

Mais les premières valeurs numériques de la susceptibilité magnétique du Bismuth ne furent données qu'en 1877 par ETTINGHAUSEN (30) qui trouva par unité de volume :

$$\chi \cdot 10^6 = -14$$

(ce qui correspond à $-1,43$ par unité de masse puisque la densité du Bismuth est de 9,8).

En 1895, P. CURIE (31), dans son remarquable travail sur la susceptibilité magnétique de nombreux éléments aux diverses températures, obtint pour le Bismuth la valeur de :

$$K \cdot 10^6 = -1,35$$

par unité de masse. Il observait en même temps, le premier, le changement de la valeur de la susceptibilité du Bismuth avec la

température et la diminution importante qu'elle subissait par fusion (alors que, comme nous l'avons vu, la susceptibilité est indépendante de la température pour presque tous les corps diamagnétiques). Pierre CURIE trouvait ainsi à $+ 270^{\circ}$, juste avant le point de fusion :

$$K \cdot 10^6 = - 1,00.$$

et à $+ 400^{\circ}$, pour le Bismuth fondu, seulement :

$$K \cdot 10^6 = - 0,04.$$

Il admit que pour le Bismuth solide la variation de la susceptibilité spécifique était une fonction linéaire de la température.

L'année suivante, DEWAR et FLEMING (32) donnaient :

$x \cdot 10^6 = - 13,75$ à $+ 15^{\circ}$ et $x \cdot 10^6 = - 15,9$ à $+ 180^{\circ}$ par unité de volume (ou respectivement : $K \cdot 10^6 = - 1,40$ à $+ 15^{\circ}$ et $K \cdot 10^6 = - 1,62$ à $+ 180^{\circ}$ pour la susceptibilité spécifique).

Successivement, LOMBARDI (33) trouvait :

$$x \cdot 10^6 = - 13,00 \text{ (soit } K \cdot 10^6 = - 1,32 \text{)}.$$

WILLS (34) :

$$x \cdot 10^6 = - 12,00 \text{ (} K \cdot 10^6 = - 1,22 \text{)}.$$

MESLIN (35) :

$$K \cdot 10^6 = - 1,39 \text{ à } + 10^{\circ}.$$

En 1910, HONDA et OWEN (36) publièrent une importante étude relative à la susceptibilité d'un très grand nombre d'éléments à diverses températures et sous l'influence de champs d'intensités

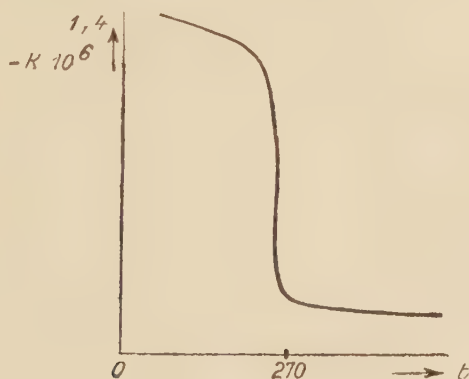


Figure 10

différentes. Leurs résultats confirmèrent ceux de CURIE, la valeur de la susceptibilité spécifique du Bismuth étant d'autant plus élevée que la température était plus basse :

$$K.10^6 = - 1,58 \text{ à } - 175^\circ.$$

$$K.10^6 = - 1,40 \text{ à } + 18^\circ.$$

$$K. 10^6 = - 1,00 \text{ à } + 268^\circ.$$

Puis, au moment de la fusion, il se produisait une chute brutale jusqu'à $K.10^6 = - 0,02$, valeur qui se maintenait ensuite avec des températures plus élevées pour le Bismuth liquide.

Ces auteurs avaient trouvé également une très légère variation de la susceptibilité pour des champs faibles. Mais ISNARDI et GANS (37), opérant avec du Bismuth très pur, démontrèrent que la susceptibilité était absolument indépendante de l'intensité du champ. Ils trouvaient cette susceptibilité égale à :

$$K.10^6 = - 1,34.$$

Cependant HAAS (38) constata que, s'il n'y avait pas de variation de la susceptibilité suivant l'intensité à la température ordinaire, il n'en est plus ainsi aux très basses températures (par exemple celle de l'azote liquide) pour lesquelles la valeur de la susceptibilité est une fonction périodique du champ.

Ces dernières années encore, de nombreux auteurs étudièrent le magnétisme du Bismuth. SPENCER et JOHN (39) trouvèrent :

$$K.10^6 = - 1,24.$$

ENDO (40) mesura la susceptibilité spécifique du Bismuth à l'état solide et à l'état liquide, ce qui le conduisit aux valeurs :

$$K. 10^6 = - 1,347 \text{ à } + 20^\circ$$

$$\text{et } K. 10^6 = - 0,049 \text{ pour le Bismuth liquide.}$$

VAIDYANATHAN (41) obtint :

$$K. 10^6 = - 1,17.$$

MATHUR et VERMA (42) :

$$K. 10^6 = - 1,27.$$

RAO (43) :

$$K. 10^6 = - 1,32.$$

Si la susceptibilité magnétique du Bismuth fut souvent étudiée, les résultats obtenus sont donc assez discordants puisque, comme nous venons de le voir, ils varient entre :

$$K. 10^6 = - 1,17 \text{ et } K. 10^6 = - 1,43.$$

Cependant les valeurs les plus anciennes, qui sont les plus élevées, doivent être rejetées car elles ont été calculées en attribuant à l'eau, prise comme étalon, une susceptibilité de $K. 10^6 = -0,79$, alors que l'on a reconnu depuis que cette valeur était en réalité de : $K. 10^6 = -0,72$, valeur toujours utilisée aujourd'hui. Les valeurs trouvées en prenant $K. 10^6 = -0,79$ peuvent du reste être corrigées en multipliant les résultats obtenus par

$$0,72$$

le coefficient $\frac{0,72}{0,79}$. On obtient alors des valeurs du même ordre

$$0,79$$

que celles publiées ces dernières années, c'est-à-dire comprises entre :

$$K. 10^6 = -1,20 \text{ et } K. 10^6 = -1,35.$$

ANISOTROPIE MAGNETIQUE DU BISMUTH.

Comme nous l'avons signalé plus haut, MATTEUCI, dès 1855, constatait que le Bismuth était inégalement repoussé par un aimant suivant que la baguette utilisée était taillée parallèlement ou perpendiculairement au plan de clivage. Cependant ce n'est que depuis une vingtaine d'années que des mesures numériques de la susceptibilité de cristaux uniques furent entreprises.

NUSBAUM (44) en 1927 obtint pour des cristaux pris parallèlement à l'axe principal :

$$K. 10^6 = -1,13,$$

et pour des cristaux pris perpendiculairement à cet axe :

$$K. 10^6 = -1,32.$$

MAC LENNAN et COHEN (45) trouvèrent à $+ 19^\circ$:

$$K. 10^6 = -1,16 \text{ parallèlement à l'axe principal (II)}$$

$$\text{et } K. 10^6 = -1,50 \text{ perpendiculairement (I)}$$

et respectivement à la température de l'air liquide :

$$K. 10^6 = -1,42 \text{ (II)}$$

$$\text{et } K. 10^6 = -1,89 \text{ (I)}$$

Enfin GOETZ et FOCKE (46) opérant avec du Bismuth spectrographiquement pur trouvèrent à $+ 21^\circ$:

$$K. 10^6 = -1,053 \text{ (II)}$$

$$\text{et } K. 10^6 = -1,482 \text{ (I)}$$

La susceptibilité est donc plus forte suivant la direction perpendiculaire à l'axe principal que suivant cet axe, et l'on constate que le rapport entre les 2 valeurs est d'environ 1,4. Ce rapport

a été trouvé approximativement le même dans le cas de l'anisotropie des conductibilités thermiques et électriques ainsi que de dilatation linéaire.

SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DU BISMUTH EN COMBINAISON

PASCAL (47) a trouvé pour la susceptibilité atomique du Bismuth en combinaison :

$K \cdot 10^6 = -40,6$ pour l'ion trivalent Bi^{III} , et $K \cdot 10^6 = -69,8$ pour l'ion pentavalent Bi^V .

BATHNAGAR (48) a mesuré la susceptibilité de nombreux sels de Bismuth et en a déduit pour le Bismuth trivalent une susceptibilité atomique de :

$$K \cdot 10^6 = -41,26.$$

Selon WILLIAMS (49), les composés contenant un nombre pair d'électrons dans une molécule seraient diamagnétiques, tandis que ceux en contenant un nombre impair seraient paramagnétiques. Il n'a vérifié cette hypothèse, dans le cas du Bismuth, que pour les deux oxydes Bi_2O_3 et Bi_2O_5 , trouvant pour Bi_2O_3 (dont la molécule contient un nombre impair d'électrons) :

$$K \cdot 10^6 = +1,55,$$

et pour Bi_2O_5 (à nombre pair d'électrons) :

$$K \cdot 10^6 = -0,26.$$

SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DU BISMUTH COLLOIDAL

Durant ces dernières années de nombreuses études furent entreprises sur la susceptibilité magnétique du Bismuth à l'état colloïdal.

Au cours de ces recherches, des résultats très contradictoires furent obtenus : les uns trouvent la même valeur de susceptibilité pour le Bismuth colloïdal que pour le Bismuth cristallin; les autres prétendent que la susceptibilité du Bismuth colloïdal est beaucoup plus faible, et d'autant plus faible que les grains de Bismuth sont de tailles plus petites.

En 1912, OWEN, poursuivant ses études sur la susceptibilité des éléments à diverses températures (50), examina un certain nombre d'échantillons de Bismuth sous des formes différentes, et constata le premier que le Bismuth à l'état colloïdal avait une susceptibilité plus faible que le Bismuth ordinaire. Il obtenait ainsi : $K \cdot 10^6 = -0,47$ pour le Bismuth colloïdal, au lieu de $K \cdot 10^6 = -1,42$ pour le Bismuth électrolytique. Cependant, il n'attacha pas grande importance à ce fait, n'étant pas certain de la pureté de son échantillon.

Ce n'est qu'en 1931 que de nouvelles études magnétiques furent entreprises sur ce sujet par VAIDYANATHAN (51) qui trouva pour un échantillon qu'il avait préparé par pulvérisation :

$$K \cdot 10^6 = -0,25.$$

L'année précédente RAMAN (52) puis VAIDYANATHAN (53) avaient trouvé des résultats semblables pour le graphite et pour l'antimoine. Ces deux auteurs expliquaient de la façon suivante la diminution de la susceptibilité constatée pour ces trois éléments à l'état colloïdal : à l'état cristallin, ceux-ci présenteraient un diamagnétisme anormal, beaucoup plus élevé que celui de tous les autres métaux et qui s'expliquerait par l'existence d'électrons ayant des orbites plus grandes que les dimensions atomiques et englobant par conséquent plusieurs atomes. L'existence de ces électrons a été suggérée par EHRENFEST (54). Or ces orbites ne peuvent se développer à la surface des cristaux. Par conséquent, la colloïdalisant ayant pour effet une augmentation de l'aire superficielle pour une même masse de métal, puisque les particules sont beaucoup plus petites, un grand nombre de ces orbites serait détruit, d'où diminution du diamagnétisme.

En 1931, RAO (55) étudia à son tour le magnétisme du graphite, du bismuth et de l'antimoine colloïdaux et obtint les mêmes résultats que les auteurs précédents. Il trouva, pour le Bismuth, que la susceptibilité diminuait en même temps que la grosseur des grains. Il obtenait ainsi pour une poudre formée de grains de $0 \mu 75$ une valeur de :

$$K \cdot 10^6 = -0,54,$$

au lieu de : $K \cdot 10^6 = -1,32$ pour le Bismuth régule.

Il constatait également que la courbe de la susceptibilité en fonction du diamètre des particules était une ligne droite.

RAO refit les mêmes expériences en traitant les poudres colloïdales, avant d'en faire l'examen magnétique, par une solution

d'acide tartrique à l'ébullition pour dissoudre les oxydes ayant pu se former à la surface. Il aboutit toujours à la même conclusion : que la susceptibilité spécifique diminuait d'une façon inversement proportionnelle à la grosseur des particules.

RAO proposa plusieurs explications à ce phénomène :

1) De la même façon que RAMAN, en acceptant l'hypothèse des grandes orbites électroniques émise par EHRENFEST. Cette hypothèse permet d'expliquer la diminution de la susceptibilité proportionnellement à celle de la grosseur des particules : en effet, plus celles-ci sont petites, plus l'aire superficielle est grande et plus il y a de grandes orbites détruites.

2) Par le fait que la colloïdalisaiton produirait des tensions internes (de la même façon que le travail à froid, comme HONDA et SHIMIZU (56) en ont émis l'hypothèse. D'après ces deux auteurs le magnétisme d'un corps serait la somme de deux termes : 1) un paramagnétique produit par les électrons libres et 2) un diamagnétique produit par les électrons liés ou électrons de valence. Le travail à froid augmenterait ces deux termes, mais le premier croîtrait plus rapidement que le second. L'augmentation du terme paramagnétique serait due à la diminution des actions mutuelles entre atomes voisins et celle du terme diamagnétique à l'augmentation du nombre des électrons liés).

Cependant, MATHUR et VERMA (57) ayant repris cette étude, publièrent peu après RAO un travail aboutissant à des résultats tout à fait opposés. Ils constatèrent également que les poudres colloïdales de Bismuth préparées soit par trituration, soit par un arc électrique, présentaient bien une diminution de susceptibilité d'autant plus grande que la grosseur des particules était plus petite. Ils trouvaient ainsi pour le Bismuth régule :

$$K. 10^6 = - 1,27,$$

pour du Bismuth colloïdal à grains de 10μ :

$$K. 10^6 = - 0,934,$$

et pour du Bismuth colloïdal à grains de 1μ :

$$K. 10^6 = - 0,574.$$

Mais après traitement à l'acide tartrique, ces poudres regagnaient presque la valeur observée pour le Bismuth en masse.

En 1932, RAO (58) publia un nouveau travail où il maintenait toujours son point de vue. MATHUR et VERMA (59) reprirent également leurs expériences et soutinrent que la diminution de la

susceptibilité était due uniquement à la présence d'impuretés (oxydes, carbonates, gaz absorbés).

En 1936 LESSHEIM (60) fit un exposé de la question où il montrait par le calcul que l'effet de l'accroissement de la surface était très faible et de beaucoup inférieur à la diminution constatée par RAO.

Enfin en 1937, BATHNAGAR, VERMA et ANWAR (61) firent des recherches sur la susceptibilité d'un certain nombre de métaux à l'état colloïdal. Leurs résultats leur permirent de conclure que le Bismuth, de même que l'antimoine, ne voit pas sa susceptibilité s'abaisser lorsque la grosseur des grains diminue. Ils obtinrent les mêmes résultats pour les éléments suivants : plomb, cuivre, soufre, sélénium, tellure. Seul le graphite colloïdal montrait une diminution. P. CORRIEZ (21) a montré que dans le cas du graphite et des pseudo-graphites, cette diminution de la susceptibilité magnétique va de pair avec des modifications de la structure cristalline, déterminée au moyen des spectres de rayons X.

CHAPITRE V

ESSAI MAGNÉTIQUE DES ÉCHANTILLONS DE BISMUTH UTILISÉS COMME MATIÈRE PREMIÈRE

Les échantillons de Bismuth qui nous ont servi de matières premières au cours de nos essais nous ont été fournis soit par le commerce (1), soit par le laboratoire de Pharmacie Chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris, soit par la collection Moisson.

La mesure de la susceptibilité magnétique de chacun de ces échantillons nous a conduit à des résultats très différents, par suite de leurs divers degrés de pureté. Nous avons donc parallèlement soumis ces métaux aux essais suivants :

Recherche du fer. — Cette recherche est très importante dans toute étude magnétique, de faibles traces de cet élément fortement magnétique suffisant à fausser toute mesure.

Nous avons eu recours à la réaction au sulfocyanate d'ammoniaque qui semble être un des réactifs les plus sensibles du fer (TREADWELL — Traité de chimie analytique). Le Bismuth est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Après dilution, on ajoute un cristal de sulfocyanate d'ammoniaque, puis un peu d'éther et l'on agite. Si le Bismuth contient du fer, l'éther se colore en rouge ou rose plus ou moins foncé suivant la proportion de cet élément.

(1) Nous tenons à remercier particulièrement l'Omnium Scientifique Industriel et la Maison Roques qui firent tous leurs efforts pour nous procurer du Bismuth métallique et des sels de Bismuth malgré les difficultés actuelles d'approvisionnement en ce métal.

Cette méthode rapide nous a permis d'éliminer immédiatement les échantillons les plus impurs.

Analyse spectrographique.

Pour déceler la présence de tout métal étranger et être certains de la pureté du Bismuth, nous avons soumis la plupart des échantillons à une analyse spectrographique.

Nous avons utilisé un spectrophage de Fery. Les spectres étaient produits par l'éclatement entre deux électrodes d'une étincelle produite par un transformateur à haute tension donnant un courant secondaire d'environ 5.000 volts.

Les résultats obtenus pour chacun des divers échantillons sont réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Echantillons	K. 10 ⁶	Essai au sulfocyanure NH ⁴	Analyse spectrographique
A		+ +	
B	— 0,98	ε	Présence de fer, Pb
C	— 1,21	0	Traces de fer
D		+ +	
E	— 1,05	ε	Présence de fer
F	— 1,19	0	Traces de Fe, As
G	— 1,27	0	Traces As
H	— 1,29	0	Absence de Fe, As, Sb, Pb, Ag.

A) Bismuth fondu pulvérisé de Rhône Poulenc — Cet échantillon se présente sous forme d'une poudre grisâtre. Il n'a pas été possible de mesurer sa susceptibilité car il était trop fortement attiré par l'aimant qu'il suivait d'un bout à l'autre de sa rotation. Il donne une coloration rouge vif avec le sulfocyanate d'ammoniaque et contient par conséquent une proportion assez importante de fer.

B) Bismuth de Poulenc, dit « pur, exempt de carbone ». Produit en poudre gris brunâtre. Sa susceptibilité est :

$$K. 10^6 = - 0,98$$

ce qui est très faible (présence d'une petite quantité de fer révélée par l'essai au sulfocyanure et par l'analyse spectrographique).

C) Bismuth pur de Rhône Poulenc. Poudre grisâtre dont l'essai au sulfocyanure est négatif. Par contre, l'analyse spectrographique révèle la présence de traces de fer.

La susceptibilité est plus élevée que celle de l'échantillon précédent :

$$K. 106 = - 1,21.$$

D) Bismuth pulvérisé de O. S. I. Poudre gris brun se comportant comme l'échantillon A. Forte coloration rouge avec le sulfocyanure. (La mesure de la susceptibilité est impossible).

E) Bismuth dit « Bismuth natif » provenant du laboratoire de M. le Professeur LEBEAU. Il se présente en petits cristaux gris noirâtre que nous avons dû pulvériser pour la mesure de la susceptibilité. Il contient un peu de fer.

F) Lingot de Bismuth. L'analyse spectrographique révèle des traces de fer et d'arsenic.

G) Bismuth de la collection Moissan. Cet échantillon se présente en gros cristaux brillants, à aspect métallique.

H) Bismuth dit « très pur, exempt de fer » de l'Omnium Scientifique Industriel. Il se présente sous forme de gros cristaux blancs, brillants, à aspect métallique que nous avons réduit en poudre grossière pour nos mesures. Les cristaux semblent très purs. L'analyse spectrographique ne révèle aucun métal étranger. En particulier, nous avons recherché attentivement et n'avons pas trouvé les raies du fer, arsenic, antimoine, plomb, argent, qui sont les impuretés les plus fréquentes du Bismuth.

Conclusions. — L'analyse de ces échantillons nous a montré qu'aucun de ceux-ci, sauf le dernier, n'est assez pur, pour permettre une étude magnétique précise. Avant de poursuivre notre travail nous avons donc cherché à les purifier.

CHAPITRE VI

PRÉPARATION DU BISMUTH PUR T MESURE DE SA SUSCEPTIBILITÉ

PRÉPARATION DE BISMUTH PUR

La purification du Bismuth peut se faire soit par voie sèche, soit par voie humide.

Par voie sèche, on peut simplement effectuer des cristallisations fractionnées par fusion avec des mélanges oxydants et refroidissement lent : ainsi l'arsenic et le soufre peuvent être éliminés par fusion avec du nitrate de potassium. La distillation dans le vide a aussi été préconisée par KAHLBAUM, mais tous ces procédés sont peu efficaces.

Il est préférable d'avoir recours aux méthodes par voie humide. Celles-ci sont assez nombreuses. Par exemple, le fer peut être éliminé par précipitation à l'état d'oxalate, l'arsenic par dilution de la solution azotique jusqu'à apparition d'un louche. NYLIUS et GROSCHEEF (62) conseillent la cristallisation de l'azotate dans l'acide nitrique concentré. Une méthode excellente de purification, et peut-être la plus simple, est celle qui met en œuvre l'électrolyse.

PURIFICATION ELECTROLYTIQUE DU BISMUTH.

CLASSEN (63) étudia le premier l'électrolyse de solutions nitriques de Bismuth. Il remarqua qu'au début de l'électrolyse, il se forme un dépôt de peroxyde à l'anode, mais que celui-ci disparaît

ensuite progressivement et que le métal se fixe alors sur la cathode.

BALACHOWSKY (64) mit au point un procédé permettant le dosage du Bismuth par électrolyse. Il fixa les conditions qui permettent d'obtenir un dépôt métallique de Bismuth exempt d'oxyde et adhérent à la cathode. Ces conditions, également applicables à la purification électrolytique, sont les suivantes :

1) Faible acidité de la solution. 2) Absence de grandes quantités de chlore, brome, iode. 3) Faible intensité de courant et faible tension. 4) Electrodes dépolies. La densité du courant ne

doit pas dépasser $0,06 \frac{\text{amp}}{\text{cm}^2}$ sinon il y a précipitation d'oxyde.

BALACHOWSKY obtint un dépôt métallique absolument exempt d'oxyde par électrolyse d'une solution nitrique de Bismuth, addi-

tionnée d'urée avec un courant de $0,03 \frac{\text{amp.}}{\text{cm}^2}$ et une tension de

1 v. 5.

De nombreux travaux furent consacrés à l'étude de l'électrolyse des solutions de sels de Bismuth et en particulier des agents réducteurs à employer pour éviter la formation d'oxydes. KAMMERER (65) ajoute à la solution nitrique de Bismuth de l'acide sulfurique et du sulfate de potassium. KERN et JONES (66) emploient de préférence une solution chlorhydrique de Bismuth additionnée de résorcine, pyrogallol ou acide benzoïque.

Enfin PIONTELLI (67) étudie les conditions d'électrolyse de différents sels de Bismuth. D'après cet auteur, il est facile, par électrolyse, de séparer du Bismuth les éléments suivants : fer, zinc, nickel, cobalt, plomb, argent, arsenic, cuivre, sélénium, tellure, ces métaux ayant des potentiels électrolytiques nettement différents de celui du Bismuth. Seul l'antimoine passe presque entièrement dans le dépôt. Les solutions nitriques et chlorhydriques donnent d'excellents résultats. PIONTELLI conseille également l'addition de mannite ou d'acide citrique.

METHODES UTILISEES DANS NOTRE TRAVAIL.

Nous avons procédé à l'électrolyse de solutions nitriques et chlorhydriques de Bismuth et de nitrate de Bismuth.

1) *Purification par électrolyse de solutions nitriques de Bismuth.* — On dissout le métal dans l'acide nitrique ($d = 1,3$) de

façon à être en présence d'un léger excès d'acide. A la solution diluée à l'aide d'eau distillée, on ajoute une petite quantité d'urée ou de solution saturée d'oxalate d'ammoniaque. La solution ainsi obtenue est alors soumise à l'électrolyse effectuée dans un petit vase de Bécher comportant deux électrodes de platine, le courant utilisé étant fourni par un redresseur. L'intensité du courant est réglée à la valeur 0 amp. 1 (ce qui correspond à une densité de 0 amp. 011 par cm²) la tension entre les électrodes étant de 1 volt.

Quand la totalité du Bismuth s'est déposée sur la cathode, on le lave, d'abord à l'eau acidulée à 6,3 % d'acide nitrique (1) puis à l'eau distillée.

2) *Purification par électrolyse de solutions chlorhydriques de Bismuth.* — Le métal est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. La solution diluée et additionnée d'acide citrique est électrolysée avec un courant de 0 amp. 2 et une tension de 0 v. 5. Le dépôt obtenu est lavé à l'eau acidulée puis à l'eau distillée.

3) *Purification par recristallisation du nitrate de Bismuth et électrolyse.* Le Bismuth est dissous dans l'acide nitrique ($d = 1,3$) et la solution diluée jusqu'à commencement de précipitation. On filtre et l'on concentre le filtrat jusqu'à une densité de 1,8. Par refroidissement on obtient des cristaux de nitrate de Bismuth qui sont lavés à l'acide nitrique à 6,3 %.

Ils sont ensuite dissous dans l'acide nitrique et la solution est électrolysée comme précédemment.

SUSCEPTIBILITE SPECIFIQUE DU BISMUTH PUR

Nous avons mesuré les susceptibilités spécifiques des produits obtenus par les méthodes précédentes.

1) *Electrolyse des solutions nitriques.*

Nous avons purifié par cette méthode du Bismuth de Rhône Poulenc contenant des traces de fer et nous avons ainsi obtenu une poudre cristalline dont la susceptibilité fut mesurée au sein

(1) Afin d'éviter l'hydrolyse du nitrate de Bismuth pouvant rester dans les eaux-mères.

de l'eau (1). La valeur trouvée alors était : $K. 10^6 = -1,30$ tandis que celle du produit brut était de : $K. 10^6 = -1,21$.

2) *Electrolyse de solutions chlorhydriques.*

Le même échantillon purifié par cette méthode présente également pour susceptibilité la valeur :

$$K. 10^6 = -1,30.$$

3) *Cristallisation du nitrate et électrolyse.*

Nous avons encore utilisé comme matière première le Bismuth de Rhône Poulenc et obtenu un produit ayant pour susceptibilité :

$$K. 10^6 = -1,30.$$

INFLUENCE DE LA TENSION SUR L'ETAT DU BISMUTH OBTENU PAR L'ELECTROLYSE DE SOLUTIONS NITRIQUES

On peut facilement constater, ainsi que l'avait déjà remarqué BALACHOWSKY (64), que la tension aux bornes de la cuve ainsi que la densité de courant ont une influence sur l'état du Bismuth obtenu.

Nous avons vu précédemment que la densité de courant doit
amp.
rester inférieure à 0,06 —, afin d'éviter tout dépôt d'oxyde.
cm²

Nous avons donc toujours utilisé un courant d'intensité suffi-

(1) *Calcul de la susceptibilité d'un solide au sein d'un liquide.*

Les susceptibilités de 2 corps mélangés s'additionnent proportionnellement à leurs poids.

Prenons, par exemple, un poids p d'un mélange constitué par un poids p_1 d'un premier corps de susceptibilité K_1 et p_2 d'un second de susceptibilité K_2 . La susceptibilité du mélange est donnée par la formule :

$$K. p = K_1. p_1 + K_2. p_2$$

Si l'on connaît la susceptibilité d'un mélange de 2 corps et celle de l'un des deux constituants, la susceptibilité du second constituant est donc :

$$K_1 = \frac{K.p - K_2. p_2}{p_1}$$

samment faible et fait varier seulement la tension entre les électrodes.

Au cours de notre travail, de nombreuses électrolyses ont été effectuées en faisant varier la tension entre 1 v et 5 v tout en maintenant toujours une intensité inférieure à 0 amp. 5 (densité amp.
0,055 —).
cm²

Pour ces expériences, nous avons utilisé le Bismuth O. S. I. (échantillon H) ainsi que du nitrate de Bismuth tous deux spectrographiquement purs afin d'être sûrs que le dépôt ne soit pas souillé de métaux étrangers et que les variations observées tiennent uniquement à l'état du produit obtenu.

ELECTROLYSES AVEC DES TENSIONS INFÉRIEURES A 1 v. 9.

Nous avons d'abord effectué une première série d'électrolyses avec des tensions variant entre 1 v et 1 v. 9 et une intensité comprise entre 0 amp. 1 et 0 amp. 5. Dans toutes ces expériences, les produits obtenus présentent le même aspect : ce sont des poudres cristallines, d'aspect métallique et adhérentes à la cathode. Chacune de ces poudres fut examinée avec un microscope à fort grossissement muni d'un oculaire micrométrique taré, de façon à déterminer la grosseur de ses grains : celle-ci était à peu près la même pour chaque échantillon formé de grains de grosseurs variant entre 400 et 500 μ .

Nous avons ensuite étudié les susceptibilités de ces produits, effectuant, pour chacun d'eux, un certain nombre de mesures, d'abord au sein de l'eau, puis après séchage. Afin que le séchage se produise très rapidement, de façon à éviter autant que possible l'oxydation, il était effectué à l'étuve à + 50° après traitement à l'alcool et à l'éther.

Les résultats de nos mesures sont contenus dans le tableau III.

Les mesures effectuées au sein de l'eau donnent pour chaque échantillon une valeur moyenne de :

$$K. 106 = - 1,30.$$

Après séchage, la susceptibilité diminue, variant entre — 1,24 et — 1,26. Il est très probable, comme nous le verrons par la suite, que les poudres s'oxydent légèrement lors du séchage.

ELECTROLYSES AVEC DES TENSIONS SUPERIEURES A 1 v 9.

Nous avons ensuite procédé à une seconde série d'électrolyses sous des tensions comprises entre 2 volts et 4 v. 5, l'intensité restant dans chaque cas égale à 0 amp. 1.

Les produits obtenus sont alors différents des précédents : ils

TABLEAU III

Echantillons	Tension (en volts)	Intensité (ampères)	— K. 10° au sein de l'eau	— K. 10° après séchage
A) 1	1,0	0,1	1,30	1,25
2	1,5	0,1	1,31	1,26
3	1,9	0,1	1,30	1,25
4	1,9	0,2	1,30	1,25
B) 5	1,0	0,1	1,30	1,25
6	1,5	0,1	1,30	1,24
7	1,5	0,2	1,30	1,25
8	1,5	0,5	1,30	1,26
9	1,9	0,1	1,30	1,24
10	1,9	0,5	1,29	1,25

TABLEAU IV

Echantillons	Tension (en volts)	Intensité (ampères)	Grosseur des grains en μ	— K. 10° au sein de l'eau	— K. 10° après traitement à l'ac. tartrique
a	2,0	0,1	150	1,16	1,27
b	2,2	»	130	1,13	1,28
c	2,5	»	120	1,12	1,26
d	3,0	»	120	1,04	1,26
e	3,5	»	110	0,98	1,24
f	4,0	»	110	0,85	1,25
g	4,5	»	95	0,80	1,24

se présentent en poudres noirâtres, formant autour de la cathode des masses spongieuses peu adhérentes. Nous avons constaté également, en mesurant la grosseur des grains, que celle-ci diminuait au fur et à mesure que l'électrolyse était opérée sous une tension plus élevée, sans qu'il y ait toutefois proportionnalité entre les deux valeurs.

La susceptibilité de ces poudres fut mesurée d'abord directement dans l'eau, puis après traitement à l'acide tartrique. Elle est toujours très nettement inférieure à celle du Bismuth préparé par électrolyse avec une tension inférieure à 1 v. 9. Elle est d'autant plus faible que l'échantillon a été préparé avec une tension plus forte. Le traitement à l'acide tartrique fait remonter très sensiblement la valeur obtenue ce qui semble prouver que ces poudres sont souillées par une certaine proportion d'oxyde, proportion d'autant plus grande que la tension est plus forte. Cependant, ce traitement ne suffit pas à leur faire reprendre la valeur de

$$K. 10^6 = \text{---} 1,30.$$

Les résultats sont exposés dans le tableau IV.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DE LA SUSCEPTIBILITÉ SPÉCIFIQUE DU BISMUTH COLLOÏDAL

PREPARATION DU BISMUTH COLLOÏDAL

Les méthodes de préparation des suspensions colloïdales de Bismuth peuvent être classées en deux groupes, suivant que l'on fait appel aux procédés chimiques ou à une méthode physique.

1) Méthodes de préparation par voie chimique.

On les appelle également méthodes par condensation, car elles permettent d'obtenir les particules colloïdales par condensation de molécules dissoutes et désagrégées au cours d'une réaction chimique. Plusieurs sortes de réactions peuvent être employées pour obtenir ce résultat : réduction de solutions métalliques, précipitation lente ou hydrolyse.

Dans le cas du Bismuth colloïdal on emploie presque toujours la réduction des sels en solution.

a) On part très souvent d'une solution d'*azotate de Bismuth* à laquelle on ajoute généralement de la glycérine afin d'éviter l'hydrolyse. Les réducteurs les plus employés sont le formol et l'hyposulfite de soude. On peut opérer en présence d'un colloïde protecteur comme une solution de gomme arabique (68), d'agar-agar (69) ou d'hémoglobine (70).

LOTTERMOSER (71) réduit par le chlorure stanneux une solution nitrique de nitrate de Bismuth additionnée d'un excès de citrate d'ammonium et d'ammoniaque.

b) PAAL et DI POL (72) réduisent l'oxyde de Bismuth colloïdal par du formol en présence de soude. Ils emploient comme protecteur du protalbinat ou du lysalbinat de soude.

c) On peut aussi employer le tartrate de Bismuth en solution faiblement alcaline et le réduire par le chlorure stanneux (73) ou l'hydrosulfite de soude (74).

d) Enfin, GUTBIER et HOFMEIER (75) réduisent l'oxy-chlorure de Bismuth par l'acide hypophosphoreux.

Tous ces procédés donnent de bons résultats. On obtient des suspensions de Bismuth colloïdal assez stables. Après évaporation, la poudre obtenue peut à nouveau être remise en suspension. Mais les réactions chimiques introduisent des corps étrangers et l'on n'est jamais certain d'obtenir un produit parfaitement pur, contenant uniquement du Bismuth colloïdal. Du reste presque toutes ces méthodes mettent en œuvre des colloïdes protecteurs qui demeurent finalement mélangés au Bismuth colloïdal obtenu, constituant une poudre impure qui ne saurait être utilisée dans notre travail. C'est pourquoi, amenés à porter notre choix sur d'autres procédés de préparation, nous avons eu recours aux méthodes physiques.

II) Méthodes de préparation par voie physique ou méthodes par dispersion.

Elles peuvent être réalisées par différents moyens.

a) *Dispersion optique* par les rayons ultra-violets ou les rayons X. Ce procédé, mis au point par SVEDBERG (76), est peu employé. Il ne convient que pour les métaux mous et ne permet de préparer que des quantités très faibles de colloïdes.

b) *Dispersion mécanique*. — C'est une simple pulvérisation par trituration, poussée suffisamment loin. Elle peut se faire soit à la main dans un mortier, soit avec un appareil spécial comme le moulin à colloïdes de PLAUSON (77) ou le pulvérisateur de Kek.

c) *Dispersion électrique*. — Ce fut BREDIG (78) qui le premier eut l'idée d'utiliser les décharges électriques pour la préparation des colloïdes. Il faisait jaillir un arc électrique entre deux baguettes du métal à disperser, plongées dans l'eau distillée et reliées à une batterie d'accumulateurs. Le métal des électrodes était ainsi vaporisé et projeté dans l'eau environnante où il se condensait en particules colloïdales.

On peut utiliser pour ce procédé soit un courant continu, soit un courant alternatif. Le courant continu donne un arc plus grand et une meilleure dispersion, mais il produit des phénomènes secondaires d'électrolyse et de dégagements gazeux qui sont évités par l'emploi du courant alternatif.

Cette méthode présente plusieurs inconvénients : le colloïde formé n'est pas constitué par le métal seul, mais par un mélange renfermant en plus du métal une quantité importante de produits d'oxydation, même si l'on opère avec des courants de faible intensité. De plus, elle n'est guère utilisable que pour la préparation des hydrosols; dans le cas des organosols, il est impossible d'éviter la décomposition pyrogénée du milieu de dispersion. Il peut s'en suivre un charbonnement considérable et parfois même l'inflammation du milieu dispersif.

C'est pourquoi SVEDBERG chercha à perfectionner la méthode utilisée par BREDIG de façon à obtenir un colloïde aussi pur que possible et un procédé permettant la préparation des organosols aussi bien que des hydrosols.

Premier dispositif de Svedberg. — SVEDBERG (79) utilisa d'abord le même montage que BREDIG dans lequel il intercala un condensateur. Il plaçait le métal en feuilles dans le liquide de dispersion, entre deux électrodes de fer (métal se pulvérisant difficilement) ou du métal à disperser. L'intensité de courant employée était très faible. Il obtint ainsi une dispersion plus calme et la décomposition du liquide fut très atténuée.

Deuxième dispositif de Svedberg. — Celui-ci fait appel au

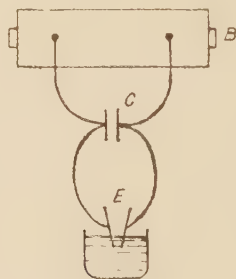


Figure 11

courant à haute fréquence fourni par une bobine de Rumkhorff, B. Les décharges oscillantes produites par la bobine chargent

un condensateur C qui, en se déchargeant, provoque des étincelles entre les deux électrodes E du métal à pulvériser.

Ce procédé permet de préparer des colloïdes de tous les métaux, même les plus durs, et d'obtenir des organosols aussi bien que des hydrosols. Cependant le colloïde obtenu est formé par un mélange de métal et d'oxyde. De plus, dans le cas des organosols, il se produit encore une certaine carbonisation.

Troisième dispositif de Svedberg. — SVEDBERG a mis enfin au point un troisième montage utilisant, comme le précédant, les décharges oscillantes produites par une bobine de Rumkhorff. Toutefois, le courant secondaire ne provoque plus directement l'étincelle qui est produite ici par le courant induit dans une self intercalée dans le circuit.

SVEDBERG fit varier les caractéristiques des diverses parties de ce circuit et en déduisit les conditions optima suivantes :

Capacité la plus grande possible;

Self induction la plus faible possible;

Résistance la plus faible possible;

Longueur d'étincelle la plus courte possible.

Il étudia aussi les variations de la décomposition suivant la nature du liquide dispersif utilisé et trouva que généralement la dispersion dans un milieu aromatique s'accompagne d'une carbonisation sensible et que l'on obtient de bien meilleurs résultats avec des corps de la série aliphatique, en particulier avec les alcools supérieurs comme l'alcool isobutylique.

SVEDBERG montra qu'en opérant dans les conditions énumérées ci-dessus l'on peut obtenir un produit contenant très peu de carbone : un colloïde de Bismuth préparé de cette façon en contenait moins de 0,25 %.

Dispositif de Kraemer et Svedberg (80). — KRAEMER et SVEDBERG étudièrent différents montages employant tous un courant à haute fréquence. Ils en conclurent que le meilleur montage est le suivant :

Le courant secondaire d'une bobine de Rumkhorff B charge un condensateur C qui se décharge ensuite dans le circuit I contenant un éclateur S et une bobine de Tesla T. Le circuit II comprend : le secondaire de la bobine de Tesla, un ampèremètre thermique A et un éclateur P. Les électrodes du métal à pulvé-

riser sont montées sur l'éclateur P et immergées dans le liquide devant former le milieu de dispersion.

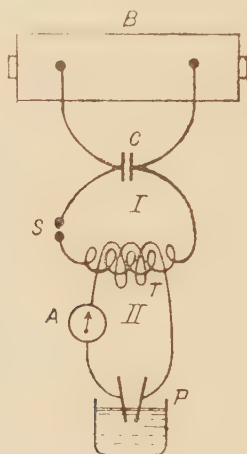


Figure 12

Avec ce montage, la décomposition du milieu est extrêmement faible et le colloïde obtenu est pratiquement exempt d'oxydes et de carbone.

d) *Dispersion électrolytique.* — L'électrolyse correspond à un transport de courant, au sein de l'eau, grâce à l'ionisation et produit un transport de matière. Si l'on s'oppose par un artifice quelconque à l'accès de l'ion métallique sur la cathode, on peut ainsi réaliser en quelque sorte une dispersion de la matière constituant les électrodes. C'est ce que l'on obtient par exemple en agitant le liquide pendant l'électrolyse. CLAUS (81) utilise dans ce but les vibrations ultra-sonores du quartz piézo-électrique excité par un courant de haute fréquence.

FOUARD (82), par ailleurs, a mis au point un procédé de préparation des hydrosols minéraux basé sur l'électrolyse des sels au sein d'une solution aqueuse renfermant un colloïde organique protecteur. Les produits secondaires de la réaction électrolytique sont éliminés en séparant le milieu anodique du milieu cathodique par une membrane de collodion. FOUARD a préparé ainsi plusieurs métaux colloïdaux et en particulier du Bismuth colloïdal.

BISMUTH DISPERSE PAR PULVERISATION MECANIQUE

Nous avons voulu comparer la susceptibilité spécifique du Bismuth colloïdal à celle du Bismuth cristallin et voir si sa valeur variait suivant la grosseur des grains. Dans ce but nous avons préparé des poudres de Bismuth à grains très fins, de l'ordre du micron.

Nous avons utilisé comme matière première les cristaux de Bismuth de l'O. S. I., dont nous avons vérifié la pureté spectrographiquement et pour lesquels nous avons trouvé une susceptibilité magnétique égale à :

$$K. 10^6 = - 1,29.$$

Les cristaux étaient pulvérisés à la main dans un mortier d'agate. Au bout d'un certain temps la poudre était versée dans l'eau, puis, après quelques heures de repos, le dépôt était décanté. On laissait reposer à nouveau et il restait ainsi en suspension, après plusieurs lévignations, une poudre formée de grains de gros-seurs à peu près uniformes. Cette suspension était alors concen-trée par centrifugation et la poudre séchée à l'étuve à $+ 50^{\circ}$ après avoir éliminé l'eau par traitement à l'alcool et à l'éther.

Nous avons préparé de cette façon plusieurs échantillons à grains d'autant plus fins que les temps de pulvérisation avaient été plus considérables.

Mesure de la grosseur des grains. — La grosseur des grains était déterminée en utilisant comme précédemment un micros-cope à oculaire micrométrique taré.

Les cinq poudres obtenues avaient respectivement des grains de grosseur moyenne de 10 — 6 — 3 — 2 — 1 micron.

Mesure de la susceptibilité spécifique. — Chacune de ces pou-dres fut examinée à la balance Curie-Chéneveau de façon à déter-miner sa susceptibilité spécifique. Les résultats sont indiqués dans le tableau V.

Ces résultats permettent de constater que le Bismuth, en pou-dres fines préparées par pulvérisation à l'air, présente une sus-ceptibilité nettement plus faible que le Bismuth en poudres gros-sières, comme l'avaient déjà remarqué RAO (55) et VAIDYANA-

THAN (51). Ainsi pour une poudre formée de grains de $10\ \mu$ de diamètre la susceptibilité est déjà tombée de

$$K \cdot 10^6 = -1,30 \text{ à } K \cdot 10^6 = -1,04.$$

Elle continue à diminuer en même temps que la grosseur des grains et atteint seulement $K \cdot 10^6 = -0,59$ pour des poudres à grains de $1\ \mu$.

Cependant la courbe représentant la variation de la suscepti-

TABLEAU V

Grosseur des grains en μ	$- K \cdot 10^6$
10	1,04
6	0,98
3	0,76
2	0,64
1	0,59

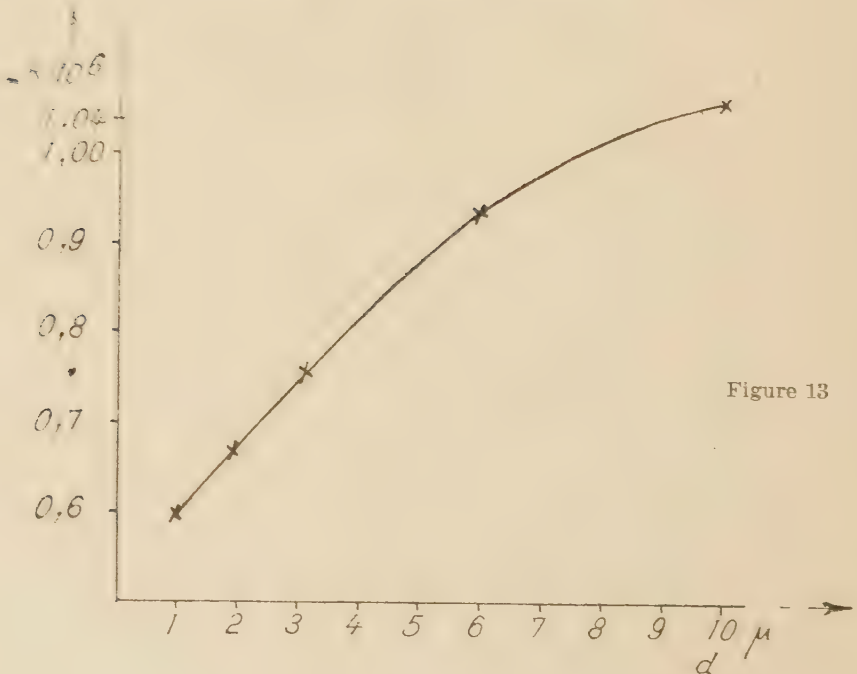


Figure 13

bilité en fonction du diamètre n'est pas une ligne droite, contrairement aux résultats obtenus par RAO (55)

DEUXIEME SERIE D'ECHANTILLONS.

Mesure de la susceptibilité au sein de l'eau. — Nous avons encore préparé une deuxième série de poudres formées de grains de 11 — 7 — 5 — 2 — 1 micron. Mais cette fois chaque poudre séparée par lévigation n'était plus séchée et sa susceptibilité était mesurée au sein de l'eau après concentration de la suspension par centrifugation.

Les résultats sont indiqués dans la deuxième colonne du tableau VI.

TABLEAU VI

Grosseur des grains en μ	— K. 10 ⁶ au sein de l'eau	— K. 10 ⁶ après séchage	— K. 10 ⁶ après traitem. à l'ac. tartr. et séchage	— K. 10 ⁶ après 2 ^e traitement et au sein de l'eau
11	1,05	1,00	1,10	1,28
7	0,96	0,94	1,01	1,27
5	0,93	0,91	1,01	1,25
2	0,69	0,65	0,78	1,22
1	0,62	0,59	0,70	1,23

Les valeurs obtenues pour chaque grosseur de grains sont à peu près semblables à celles de la série précédente. Cependant chacune d'elles est très légèrement supérieure à la valeur correspondante de la première série.

Mesure de la susceptibilité à sec. — Après la mesure de la susceptibilité au sein de l'eau, chaque poudre était traitée par l'alcool et l'éther et séchée à + 50°, puis mesurée à nouveau. Les valeurs trouvées sont indiquées dans la troisième colonne du tableau VI.

La susceptibilité a légèrement diminué pour chacune des poudres et l'on retrouve à peu près les mêmes valeurs que pour les échantillons correspondants de la première série.

Il est possible que la mesure au sein de l'eau soit plus précise par suite de l'absence d'air interstitiel ou que le séchage produise une légère oxydation, ce qui expliquerait les valeurs supérieures obtenues par mesure au sein de l'eau.

Mesure de la susceptibilité après traitement à l'acide tartrique.

La diminution de la valeur de la susceptibilité, ainsi constatée pour les poudres colloïdales, pouvant être due à la formation d'oxydes, nous avons traité ces poudres par une solution d'acide tartrique dans laquelle les oxydes de Bismuth sont solubles.

Chaque poudre était donc versée dans une solution concentrée d'acide tartrique très pur, que l'on portait à l'ébullition pendant plusieurs minutes. Après refroidissement, la solution était décantée et additionnée d'iodure de potassium ce qui la colorait en brun (test de Muir) (83). Cette coloration prouve que la solution d'acide tartrique a bien dissous des oxydes. La poudre était traitée par une nouvelle solution d'acide tartrique et l'opération répétée plusieurs fois jusqu'à ce que le test de Muir soit devenu négatif. Elle était ensuite lavée, d'abord par une solution d'acide nitrique à 6,3 %, de façon à éviter l'hydrolyse du tartrate de Bismuth pouvant rester dans les eaux mères et à l'enlever entièrement, puis à l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne rougissent plus le papier de tournesol. Enfin après traitement par l'alcool, puis par l'éther, la poudre était séchée à 50° et sa susceptibilité mesurée.

Nous avons ainsi obtenu les valeurs indiquées dans la quatrième colonne du tableau VI.

On constate que la susceptibilité de chaque poudre a légèrement augmenté, mais est encore loin d'atteindre la valeur du Bismuth cristallin.

Les poudres étaient enfin traitées à nouveau par l'acide tartrique, mais cette fois leur susceptibilité était mesurée au sein de l'eau. Les résultats, inscrits dans la cinquième colonne du tableau VI, montrent qu'alors la valeur de la susceptibilité a considérablement remonté. Pour l'échantillon dont les grains ont un diamètre de 10 μ elle passe de :

$$K. 10^6 = - 1,05 \text{ à } K. 10^6 = - 1,28,$$

atteignant presque la valeur admise pour le Bismuth cristallin

$$K. 10^6 = - 1,30.$$

Pour la poudre à grains de $1\ \mu$ la susceptibilité s'accroît encore davantage passant de :

$$K. 106 = - 0,62 \text{ à } K. 106 = - 1,23.$$

Conclusions. — Les poudres colloïdales de Bismuth que nous avons préparées par pulvérisation à l'air possèdent une susceptibilité spécifique beaucoup plus faible que le Bismuth ordinaire, la diminution devenant de plus en plus forte au fur et à mesure que les grains deviennent plus petits.

Cependant, si ces poudres sont traitées par une solution d'acide tartrique et si l'on mesure leur susceptibilité au sein de l'eau, de façon à ce qu'elles ne soient pas en contact avec l'air après ce traitement, les valeurs de leurs susceptibilités remontent fortement et atteignent presque la valeur normale du Bismuth. Il est donc probable que la diminution constatée est due à la présence d'oxydes. Ces résultats confirment ceux de VERMA et MATHUR (57). Ils sont en contradiction avec ceux de RAO (55).

Nous avons vu, en effet, que le traitement à l'acide tartrique n'augmente pas d'une façon importante la susceptibilité si les poudres sont séchées ensuite, une nouvelle oxydation s'opérant pendant la dessiccation.

Cependant, le traitement à l'acide tartrique ne fait pas reprendre entièrement aux poudres la valeur normale du Bismuth, surtout pour les poudres les plus fines. Ceci est probablement dû au fait que la dissolution complète des oxydes est très difficile et que, même après plusieurs traitements, il en reste encore de petites quantités qui ne se dissolvent pas dans l'acide tartrique. Il est possible également qu'il se forme des traces de carbonates (60) qui ne seraient pas éliminées par l'acide tartrique et que les poudres retiennent de petites quantités de gaz absorbés.

BISMUTH DISPERSE PAR PULVERISATION AU SEIN DES LIQUIDES

Nous venons de voir que la diminution de la susceptibilité spécifique des poudres à grains très fins était due vraisemblablement à la présence d'oxydes. Aussi avons-nous pensé que cette oxydation pourrait être évitée en procédant à la pulvérisation à l'abri de l'air et qu'alors, si nos prévisions étaient justes, la diminution ne se produirait plus.

Nous avons donc préparé, à partir des mêmes échantillons de Bismuth que ceux employés dans les expériences précédentes, des poudres fines obtenues par trituration au sein de liquides divers.

PULVERISATION DANS L'HUILE DE VASELINE

Les cristaux de Bismuth étaient pulvérisés dans un mortier d'agate, sous une couche d'huile de vaseline. Au bout d'un certain temps le mélange de poudre et d'huile était placé dans une éprouvette et abandonné au repos. Les grains les plus gros se déposaient. La couche surnageante était séparée par décantation. En répétant cette opération plusieurs fois il restait finalement en suspension une poudre homogène, formée de grains de même grosseur. Le dépôt était pulvérisé à nouveau. Nous avons ainsi obtenu plusieurs suspensions formées de grains homogènes dont le diamètre moyen était mesuré au microscope. Après 6 heures environ de pulvérisation les grains mesuraient $10\ \mu$, après 8 heures : $5\ \mu$, après 11 heures : $2\ \mu$, et après 13 heures : $1\ \mu$.

Mesure de la susceptibilité au sein de l'huile.

Chacune des suspensions ainsi obtenue était concentrée par centrifugation et sa susceptibilité mesurée. La quantité de Bismuth contenue dans la prise d'essai utilisée pour la mesure était déterminée par pesée, à l'état de Bi_2O_3 après entraînement de l'huile de vaseline par le benzène et évaporation de ce solvant. D'autre part, nous avons mesuré la susceptibilité de l'huile de vaseline employée, ce qui nous a permis de calculer la susceptibilité du Bismuth en appliquant la règle d'additivité des susceptibilités.

Les résultats sont résumés dans la deuxième colonne du tableau VII.

TABLEAU VII

Grosseur des grains en μ	— K. 10° au sein de l'huile	— K. 10° après séparation de l'huile	— K. 10° après traitement à l'ac. tannique
10	1,27	1,18	1,26
5	1,26	1,03	1,21
2	1,25	0,78	1,18
1	1,26	0,69	1,16

Les valeurs obtenues sont très voisines de celles du Bismuth cristallin et de beaucoup supérieures à celles des échantillons de même grosseur de grains préparés par pulvérisation à l'air.

Mesure de la susceptibilité à sec.

Nous avons ensuite mesuré la susceptibilité de ces poudres après séparation de l'huile de vaseline et nous avons alors constaté que la susceptibilité diminue assez fortement, d'autant plus que la poudre est formée de grains plus fins. La valeur reste cependant toujours un peu plus forte que pour les échantillons correspondants obtenus par pulvérisation à l'air.

Mesure de la susceptibilité après traitement à l'acide tartrique.

Les poudres sèches traitées par l'acide tartrique comme précédemment voient leur susceptibilité remonter et se rapprocher des valeurs obtenues dans la mesure effectuée au sein de l'huile.

PULVERISATION DANS LE BENZENE

Nous avons préparé exactement de la même façon des poudres formées de grains de 12 — 7 — 3 — 2 — 1 micron par pulvérisation dans le benzène.

Leurs susceptibilités furent établies comme il est indiqué dans le cas précédent, au sein du benzène, puis après évaporation de ce dernier et enfin après traitement à l'acide tartrique.

Les résultats obtenus sont absolument du même ordre. Ils sont réunis dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Grosseur des grains en μ	— K. 10^6 au sein du benzène	— K. 10^6 après évaporation du benzène	— K. 10^6 après traitement à l'ac. tartrique
12	1,27	1,20	1,26
7	1,26	1,08	1,23
3	1,25	0,87	1,21
2	1,26	0,81	1,19
1	1,24	0,74	1,15

PULVERISATION DANS L'ALCOOL ISOLUTYLIQUE

Les résultats sont semblables aux précédents.

TABLEAU IX

Grosseur des grains en μ	— K. 10° au sein de l'alcool	— K. 10° après évaporation de l'alcool	— K. 10° après traitement à l'acide tartrique
6	1,26	1,09	1,24
3	1,26	0,85	1,19
0,75	1,24	0,72	1,18

CONCLUSIONS

Quand la pulvérisation est effectuée au sein de liquides, la diminution de la susceptibilité spécifique est très faible (elle reste toujours inférieure à 5 %), beaucoup trop faible pour être attribuée au changement de grosseur des grains.

Ces résultats confirment ceux du chapitre précédent : la diminution de la susceptibilité, en ce qui concerne les poudres colloïdales, ne s'observe que si celles-ci sont à un moment donné en contact avec l'air. Si l'on évite soigneusement toute oxydation, la valeur de la susceptibilité reste pratiquement la même.

BISMUTH DISPERSE PAR VOIE ELECTRIQUE

1) PREPARATION PAR LA METHODE DE BREDIG.

Nous avons préparé un hydrosol en faisant passer entre deux électrodes de Bismuth un arc produit par le courant alternatif 110 v. Un rhéostat permettait de régler l'intensité à environ 0 amp. 5. Le vase contenant l'eau était placé dans la glace pour éviter un échauffement trop considérable.

L'hydrosol était concentré par centrifugation et la susceptibilité de la poudre colloïdale mesurée au sein de l'eau :

$$K. 10^6 = - 0,63.$$

Il se produit une oxydation importante lorsqu'on opère par cette méthode (le test de Muir est fortement positif). Ceci explique la faible valeur obtenue pour la susceptibilité.

2) PREPARATION PAR LA DEUXIEME METHODE DE SVEDBERG.

L'hydrosol était préparé par décharge, entre deux électrodes de Bismuth, d'un condensateur chargé par une bobine de Rumkhorff. Après concentration de la suspension par centrifugation, la susceptibilité était mesurée. En appliquant la règle d'additivité, on trouve pour le Bismuth colloïdal ainsi préparé :

$$K. 10^6 = - 0,86.$$

La poudre essayée au test de Muir montre la présence d'une forte proportion d'oxyde.

3) PREPARATION PAR LA METHODE DE KRAEMER SVEDBERG.

Le dispositif utilisé est représenté sur la figure (12) (page 66).

La décharge à haute fréquence est produite par une bobine de Rumkhorff B donnant au secondaire une tension de 15.000 v. Cette bobine est alimentée par le courant alternatif de 110 v. par l'intermédiaire d'un interrupteur à jet de mercure. Un rhéostat permet de régler l'intensité du courant fourni à la bobine, cette intensité étant mesurée par un ampèremètre thermique.

Le courant à haute tension et haute fréquence fourni par la bobine charge un condensateur C de 5×10^{-3} microfarad, formé par des plaques de cuivre, séparées par des plaques de verre et plongées dans un bain de pétrole. Ce condensateur se décharge à son tour dans un circuit I contenant un éclateur S et une bobine de self induction T. Le courant induit de la self passe dans un circuit II contenant un ampèremètre thermique A et un éclateur P formé par deux électrodes de Bismuth. L'une des électrodes est soudée au fond d'un entonnoir qui constitue la cuve contenant le liquide dispersif. L'autre est tenue par un support réglable qui permet d'obtenir une étincelle aussi courte que possible.

A) *Hydrosols*. — Le milieu dispersif utilisé est constitué par de l'eau bidistillée.

L'hydrosol formé est concentré par centrifugation et la susceptibilité de la poudre colloïdale mesurée au sein de l'eau, après évaporation de l'eau et enfin après traitement à l'acide tartrique. Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau X.

B) *Organosols*. — Nous avons préparé ensuite un certain nombre d'organosols en utilisant successivement comme milieu dispersif l'huile de vaseline, le benzène et l'alcool isobutylique.

Comme nous l'avions fait pour les hydrosols, les suspensions obtenues étaient concentrées par centrifugation. La susceptibilité de la poudre colloïdale était alors mesurée au sein du liquide (la susceptibilité de celui-ci étant mesurée d'autre part, nous appliquions la règle d'additivité).

Les poudres étaient ensuite séparées par évaporation dans le cas du benzène et de l'alcool isobutylique; dans le cas de l'huile de vaseline, celle-ci était entraînée par le benzène, puis ce dernier était évaporé. Nous avons alors établi la susceptibilité de ces poudres directement puis après traitement à l'acide tartrique.

Le tableau X expose les résultats obtenus :

TABLEAU X

		— K. 10 ⁶ au sein du liquide	— K. 10 ⁶ de la poudre sèche	— K. 10 ⁶ après traitement à l'acide tartrique
<i>Hydrosols</i>	A	1,18	0,67	1,09
	B	1,17	0,67	1,11
<i>Organosols</i>				
Dans l'huile	D	1,20	0,71	1,11
de vaseline	E	1,21	0,70	1,14
	F	1,20	0,72	1,14
Dans le	G	1,17	0,70	1,13
benzène	H	1,17	0,65	1,10
	I	1,19	0,67	1,11
Dans	K	1,22	0,72	1,10
l'alcool	L	1,22	0,70	1,12
isobutylique	M	1,22	0,69	1,10

CONCLUSIONS

Les poudres de Bismuth colloïdal que nous avons préparées par dispersion électrique présentent une susceptibilité un peu plus faible que celle du Bismuth ordinaire. Cependant cette diminution est peu importante, restant toujours inférieure à 10 %, contrairement aux résultats obtenus par RAO (55) qui trouve pour un Bismuth préparé par dispersion électrique :

$$K. 10^6 = - 0,25.$$

Ce résultat est probablement dû au fait que nous avons mesuré directement la susceptibilité au sein du liquide dispersif sans que les poudres soient jamais en contact avec l'air. Nous avons constaté, en effet, que pour ces mêmes poudres séparées du milieu dispersif, la susceptibilité diminue fortement et se rapproche des valeurs fournies par RAO.

Il est possible aussi que les discordances observées entre nos résultats et ceux de RAO soient dues en partie à la méthode de préparation. La méthode que nous avons employée est, en effet, celle qui donne les produits les plus purs, avec le minimum de décomposition du milieu. RAO ne précise pas le dispositif employé par lui.

Cependant, même en utilisant le dispositif de KRAEMER SVEDBERG, comme nous l'avons fait, il est impossible d'empêcher complètement la formation de traces d'oxydes et une très légère carbonisation du milieu dispersif, ce qui expliquerait sans doute les valeurs un peu faibles que nous avons trouvées.

CHAPITRE VIII

SUSCEPTIBILITÉ SPÉCIFIQUE DES AMALGAMES DE BISMUTH

Il est curieux de constater que, malgré son importance et l'intérêt qu'elle présente, l'étude systématique des propriétés magnétiques des amalgames n'ait pas tenté davantage la curiosité des chercheurs. Nous ne connaissons que trois travaux entrepris sur ce sujet jusqu'en 1939 : ceux de GNESOTTO et BINGHINOTTO (84) en 1914 qui traite des amalgames de Bismuth, de DAVIES et KEEPING (85), en 1929, qui porte sur les amalgames dilués d'or, d'étain, d'indium et de gallium, et de BATES et TAÏ (86), en 1938, sur les amalgames de manganèse, de bismuth, de chrome et de cuivre.

Il n'existe donc, sur les amalgames de Bismuth, que l'étude de GNESOTTO et BINGHINOTTO, et celle de BATES et TAÏ, études aboutissant à des résultats différents.

D'après les premiers, la susceptibilité spécifique varie proportionnellement à la composition, et la courbe représentative est une droite joignant les valeurs prises pour le Mercure et le Bismuth purs :

Bi %	0	0,5	1	1,5	10	30	80	100
— K. 10 ⁶	0,1910	0,1895	0,1890	0,1970	0,3120	0,6240	1,24	1,46

Ces auteurs ne tinrent pas compte de la faible diminution observée jusqu'à 1 % de Bi, celle-ci n'étant guère supérieure à la précision de leurs mesures.

BATES et TAÏ prétendent qu'on ne peut guère se fier à ce travail, les valeurs pour le Mercure et le Bismuth purs étant très

différentes des valeurs admises actuellement. Cependant, on peut constater que ces deux valeurs sont toutes deux trop élevées dans la même proportion. Nous avons vu, en effet, que l'on prend actuellement pour le Mercure : $K. 10^6 = - 0,168$ et pour le Bismuth $K. 10^6 = - 1,30$.

$$\text{Or, } 0,168 = 0,191 \times 0,88$$

$$\text{et } 1,46 \times 0,88 = 1,28.$$

On peut donc admettre que les chiffres trouvés par GNESOTTO et BINGHINOTTO sont tous trop élevés dans le même rapport. En multipliant chacun d'eux par 0,88 on obtiendrait alors les résultats suivants :

Bi %	0	0,5	1	1,5	10	30	80	100
— K. 10^6	0,1680	0,1667	0,1663	0,1733	0,2745	0,5491	1,09	1,28

où les susceptibilités du Bismuth et du mercure purs sont les mêmes que celles admises aujourd'hui.

BATES et TAÏ ne s'occupèrent que des amalgames dilués contenant une proportion de Bismuth inférieure à 4 %. Ils constatèrent une diminution anormale de la susceptibilité (en valeur absolue) pour des proportions de 0 à 3 % de Bismuth.

C'est pour mettre au point cette question que nous avons entrepris l'étude magnétique d'amalgames contenant de 0 à 100 pour 100 de Bismuth.

MATIERES PREMIERES UTILISEES.

Nous avons utilisé pour la préparation de nos amalgames, du Mercure lavé à l'acide nitrique, l'acide sulfurique et la potasse puis distillé et du Bismuth spectrographiquement pur, dont nous avons mesuré les susceptibilités spécifiques. Celles-ci étaient pour le mercure :

$$10^6 K = - 0,168$$

et pour le Bismuth :

$$10^6 K = - 1,30.$$

PREPARATION DES AMALGAMES.

Nous avons utilisé deux méthodes différentes pour la préparation de nos amalgames : soit l'électrolyse, soit le mélange mécanique opéré à une température supérieure au point de fusion du Bismuth.

1) *Préparation par électrolyse.* — On dissout dans l'acide nitrique une petite quantité de Bismuth pesée avec précision. La solution, diluée avec de l'eau distillée et additionnée d'une trace de nitrate mercurieux, est versée dans une cuve à électrolyse contenant une quantité de mercure pesée avec précision. Cette quantité a été calculée d'après le poids de Bismuth contenu dans la solution, de façon à obtenir un amalgame contenant les proportions désirées des deux éléments.

Le mercure sert de cathode. Il est réuni au pôle négatif par un fil de platine isolé de la solution par un tube de verre. L'anode est formée par une lame de platine. La solution est alors soumise à l'électrolyse, l'intensité du courant étant réglée par un rhéostat à 0 amp. 8, et la tension entre les deux électrodes étant de 4 v. 5.

Au bout de quelques heures, on vérifie que l'électrolyse est terminée et que tout le Bismuth s'est déposé, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution. Il ne se produit alors aucun louche. L'amalgame est ensuite lavé à l'eau distillée, puis séché à froid, de façon à éviter la perte de Mercure par évaporation. Il est alors pesé avec précision, ce qui permet de connaître sa composition exacte.

Cette méthode permet de préparer facilement des amalgames liquides contenant de 0 à 4 % de Bismuth. Elle ne convient pas pour des proportions plus élevées.

2) *Préparation par mélange mécanique.* — On introduit dans un tube taré des quantités de Mercure et de Bismuth pesées exactement de façon à avoir des mélanges de proportions connues. Le tube est purgé d'air au moyen d'une pompe à vide, puis rempli d'une atmosphère d'azote ou de gaz carbonique. L'opération est répétée plusieurs fois de façon à établir une atmosphère non oxydante; enfin le tube est scellé. Il est ensuite placé dans un bain de sable que l'on chauffe vers 350°. Cette température doit être maintenue au moins 12 heures, afin d'obtenir un mélange bien homogène. Le tube doit être aussi agité très fréquemment.

Produits obtenus. — Les amalgames contenant moins de 5 % de Bismuth sont liquides et parfaitement homogènes. Ils se préparent aussi facilement par électrolyse que par mélange. Ils sont faciles à manipuler car ils ne s'oxydent que très lentement à l'air. Cependant, au bout de quelque temps, ils se couvrent d'une couche superficielle d'oxyde.

Avec des proportions de Bismuth de 5 à 7 % nous n'avons pu obtenir d'amalgames homogènes par aucune des deux méthodes. Les produits obtenus se séparent en deux parties, une solide et une liquide.

(D'après PUACHIN (87) la température de + 18° peut être considérée comme la température de fusion des amalgames à 5,5 % de Bismuth. Selon

BATTELI les amalgames pour lesquels le rapport $\frac{\text{Hg}}{\text{Bi}}$ est supérieur à 9 sont

liquides et ceux pour lesquels $\frac{\text{Hg}}{\text{Bi}}$ est inférieur à 9 sont solides.)

Enfin, les amalgames contenant plus de 7 % de Bismuth ont été préparés par mélange. Ils sont tous bien homogènes. Ceux dont la proportion de Bismuth est comprise entre 7 et 20 % ont une consistance pâteuse. Ceux dont la proportion de Bismuth est plus élevée sont tout à fait solides et peuvent être pulvérisés sans séparation des constituants.

Résultats obtenus. — Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau et les courbes suivantes :

TABLEAU XI

Concentration en Bi %		Concentration en Bi %	
	— K x 10 ⁶		— K x 10 ⁶
<i>Amalgames liquides</i>	0 (Mercure)	7,50	0,220
	0,10	10,20	0,251
	0,20	15,01	0,307
	0,30	20,00	0,373
	0,40	30,01	0,481
	0,50	39,80	0,600
	0,60	49,50	0,722
	0,89	70,10	0,960
	1,10	79,50	1,06
	1,57	89,00	1,18
	2,00	Bismuth	1,30
	2,50		
	3,10		
	4,01		
	5,47		
<i>Amalgames solides</i>	0,168		
	0,166		
	0,164		
	0,163		
	0,162		
	0,160		
	0,159		
	0,158		
	0,157		
	0,157		
	0,159		
	0,163		
	0,170		
	0,179		
	0,198		

Les amalgames à 0,10 — 0,20 — 0,50 — 0,60 — 0,89 — 1,10 — 1,57 — 2,5 — 3,10 furent préparés des 2 façons : par électro-

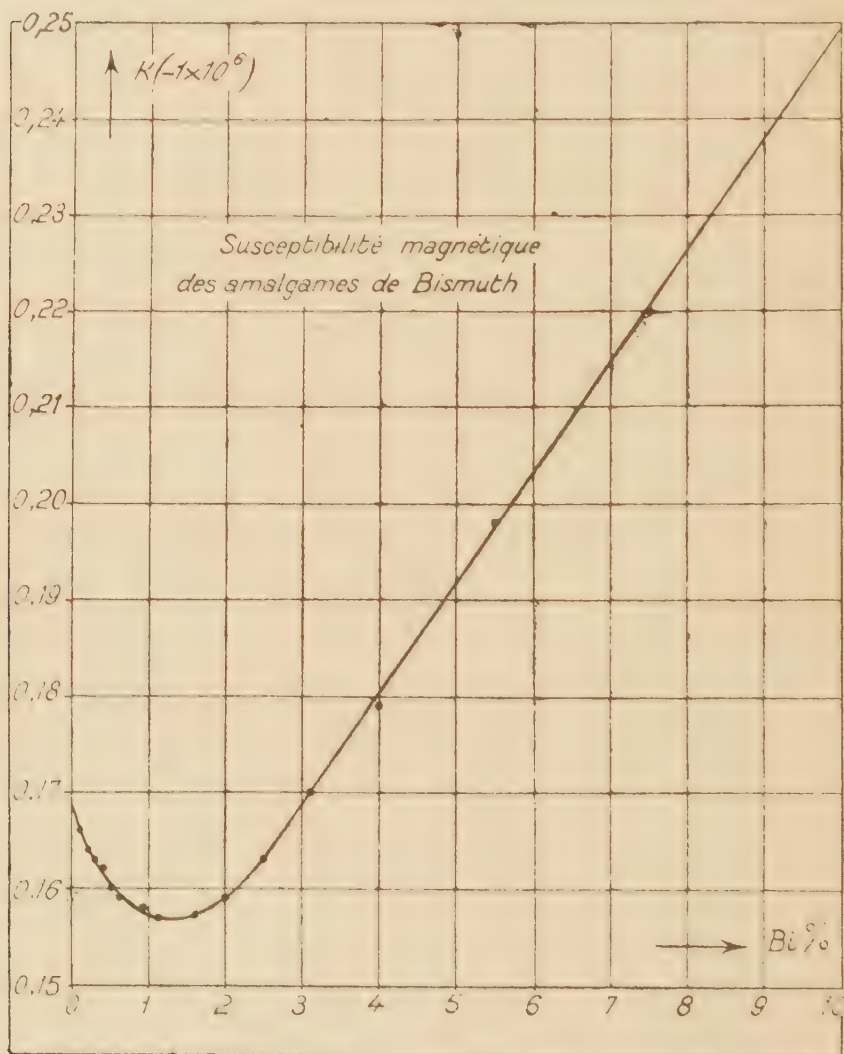


Figure 14

lyse et par fusion. Les échantillons obtenus par chacune des 2 méthodes nous ont donné les mêmes résultats.

Tous les autres furent préparés par fusion et mélange.

Conclusions. — Le Bismuth étant plus fortement diamagnétique que le mercure, on pourrait s'attendre à ce que les amalgames de Bismuth soient tous plus diamagnétiques que le Mercure. Or, il n'en est rien.

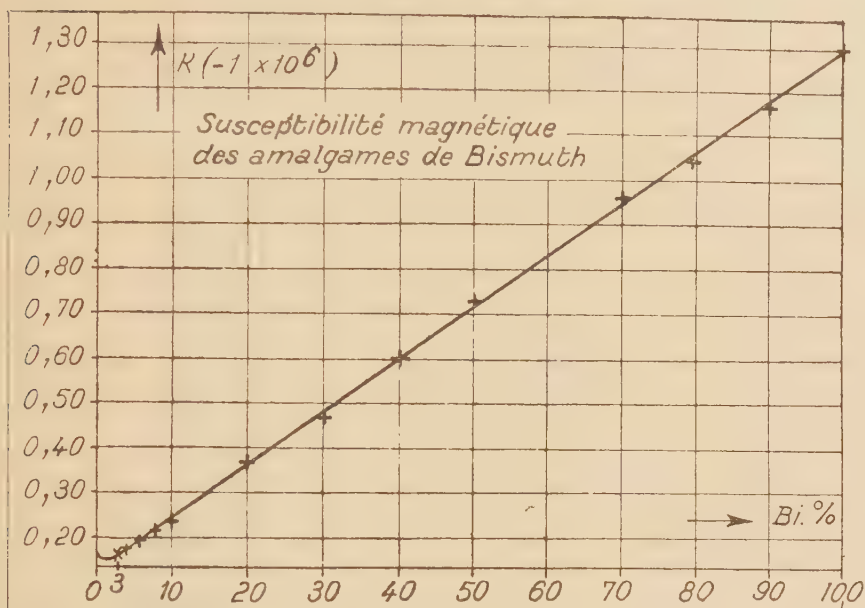


Figure 15

1) *En solutions diluées dans le Mercure*, le Bismuth se montre paramagnétique et la susceptibilité spécifique des amalgames contenant de 0 à 3 % de Bismuth est plus faible en valeur absolue que celle du Mercure pur. Elle diminue en même temps que la concentration augmente de 0 à 1,5 %. Elle augmente ensuite et redevient égale à celle du Mercure pour un amalgame à 3 % de Bismuth.

Ces résultats, différents de ceux obtenus par GNESOTTO et BINGHINOTTO, coïncident avec ceux de BATES et TAI.

Cette anomalie ne peut s'expliquer par la disparition complète dans les amalgames très dilués des grandes orbites électroniques entourant de nombreux atomes et qui existent dans le Bismuth solide (hypothèse d'EHRENFEST).

2) *Pour des proportions de Bismuth supérieures à 3 %* la susceptibilité diamagnétique des amalgames augmente en même temps que la concentration en Bismuth et la courbe représentative présente l'allure d'une droite joignant le point correspondant à la valeur de l'amalgame à 3 % à celui correspondant au Bismuth pur.

On constate également qu'il n'y a pas de discontinuité si l'on passe des amalgames liquides aux amalgames solides à la température ordinaire.

CHAPITRE IX

SUSCEPTIBILITÉ SPÉCIFIQUE DES SELS DE BISMUTH

La susceptibilité spécifique des sels de Bismuth a été assez peu étudiée jusqu'à présent. On ne connaît qu'un travail de quelque importance sur ce sujet : celui de BHATNAGAR (88) qui a mesuré la susceptibilité d'une dizaine de sels. Plus anciennement, GNESSOTTO et BINGHINOTTO (84) avaient publié une étude sur le magnétisme du Bismuth comportant les valeurs des susceptibilités de quels sels, ainsi que celles des amalgames de Bismuth. Mais la pureté des produits qu'ils avaient employés est peu sûre et les valeurs qu'ils attribuent au Bismuth et au Mercure (respectivement — 1,46 et — $0,19 \times 10^{-6}$) sont nettement différentes de celles admises aujourd'hui (— 1,30 et — $0,17 \times 10^{-6}$). On ne peut donc tenir un grand compte des valeurs trouvées par eux pour les sels de Bismuth.

En dehors de ces deux études sur un certain nombre de sels HONDA, MEYER, PASCAL, WILLIAMS ont mesuré la susceptibilité de l'oxyde Bi_2O_3 ; KIDO celle de trichlorure Cl_3Bi ; VAIDYANATHAN celle des nitrate, trisulfure et sélénure.

Nous avons repris cette étude sur une douzaine de sels afin de fixer d'une façon plus précise leur susceptibilité qui est une constante physique bien déterminée, au même titre que la densité ou le point de fusion, tout au moins en ce qui concerne les sels de composition chimique fixe et bien définie. Cette valeur peut être un critérium de pureté et permettre de déceler la présence de métaux étrangers. Il est bien évident qu'il ne peut en être ainsi pour les sels de composition mal définie comme le sous-

nitrate ou le carbonate basique. Nous avons, malgré tout, mesuré les susceptibilités de quelques-uns de ceux-ci (sous nitrate, carbonate basique, salicylate). Mais il ne peut naturellement être question, dans ce cas, que de valeurs moyennes.

Pour chaque échantillon mesuré, nous avons fait un essai au sulfocyanure afin de nous assurer de l'absence de fer. Pour les sels inscrits à la Pharmacopée française, nous avons fait tous les essais indiqués au Codex. Enfin, tenant à nous assurer de la pureté absolue des sels utilisés pour nos mesures et de l'absence totale de métaux étrangers, nous avons fait pour chacun d'eux une analyse spectrographique. En outre, pour les sels oxygénés nous avons effectué un dosage du Bismuth sous forme de trioxyde Bi_2O_3 , par calcination.

Les résultats obtenus montrent que tous les sels que nous avons étudiés sont diamagnétiques. WILLIAMS (49), ayant étudié le magnétisme d'un certain nombre d'oxydes de différents métaux, en avait conclu que les composés chimiques à nombre pair d'électrons (c'est-à-dire dont une molécule contient un nombre pair d'électrons) étaient diamagnétiques, tandis que ceux à nombre impair étaient paramagnétiques. Il avait vérifié cette hypothèse en opérant sur des oxydes de cuivre, plomb, étain, argent, manganèse et bismuth. Dans le cas de ce dernier métal il avait trouvé en particulier : $10^6 \cdot K = -0,26$ pour le trioxyde Bi_2O_3 dont une molécule contient 190 électrons et : $10^6 \cdot K = +1,55$ pour le bioxyde Bi_2O_2 dont 1 molécule contient 99 électrons.

Tous les sels minéraux que nous avons étudiés : trichlorure, tribromure, trisulfure, triiodure, trioxyde, phosphate, sulfate, nitrate sont diamagnétiques. Tous contiennent bien un nombre pair d'électrons par molécule.

Susceptibilité atomique du Bismuth. — La détermination des susceptibilités des sels de Bismuth nous a permis de calculer la susceptibilité atomique de ce métal à partir des valeurs ainsi trouvées.

La susceptibilité atomique d'un élément est le produit de sa susceptibilité spécifique par son poids atomique. De même la susceptibilité moléculaire est le produit de la susceptibilité spécifique par le poids moléculaire.

D'après PASCAL, la susceptibilité moléculaire d'un composé quelconque est la somme des susceptibilités atomiques des éléments constituants obtenues pour l'élément non combiné, plus un terme correctif déterminé par le mode de liaison des consti-

tuants (par exemple, une double liaison dans un composé organique introduit un certain terme correctif; une triple liaison, un autre terme). PASCAL vérifia d'abord cette loi pour les composés organiques, puis il l'étendit aux composés minéraux. Pour la plupart des métaux, la valeur de la susceptibilité atomique du métal combiné s'est trouvée à peu près constante quels que soient les sels. Mais pour quelques-uns, la valeur de la susceptibilité atomique ainsi calculée, à partir des sels, s'est montrée très différente de celle du métal non combiné. Elle varie également suivant le degré de saturation de cet élément. Pour le Bismuth en particulier, la différence est très grande : sa susceptibilité spécifique étant en effet de $-1,30$, son poids atomique de 209 , sa susceptibilité atomique est de $-271,7 \times 10^{-6}$. Or, PASCAL (89) a trouvé pour la susceptibilité atomique du Bismuth en combinaison $-40,6 \times 10^{-6}$ pour le Bi trivalent et $-69,8 \times 10^{-6}$ pour le Bi pentavalent. BHATNAGAR (88), ayant également calculé cette susceptibilité pour le Bi trivalent à partir de 10 sels dont il avait mesuré la susceptibilité spécifique, a trouvé $-41,24 \times 10^{-6}$.

Nous avons calculé à notre tour la susceptibilité atomique du Bismuth trivalent en partant des valeurs trouvées pour les sels suivants : trichlorure, tribromure, triiodure, trisulfure, phosphate, sulfate, acétate.

Dans ce but, nous déterminons d'abord la susceptibilité moléculaire du sel en multipliant sa susceptibilité spécifique trouvée expérimentalement par son poids moléculaire, puis nous soustrayons du produit obtenu la valeur de la susceptibilité atomique de l'anion. Nous avons trouvé la plupart des valeurs des anions, dans KIDO (91) ou dans les International critical tables, en adoptant la moyenne des différents résultats mentionnés.

Nous avons ainsi obtenu, pour la susceptibilité atomique du Bismuth, des valeurs comprises entre $38,57$ et $44,26$ ce qui donne une valeur moyenne de :

$$K. 10^6 = -41,41.$$

Celle-ci est peu différente de celles donnée par PASCAL (89) :

$$K. 10^6 = -40,6$$

et par BHATNAGAR (88) :

$$K. 10^6 = -41,24.$$

Elle est également en étroit agrément avec la valeur théorique calculée par la méthode de SLATER et ANGUS (90) et qui est :

$$K. 10^6 = -42,09.$$

TRICHLORURE DE BISMUTH.

Nous avons trouvé sa susceptibilité spécifique égale à :

$$K. 10^6 = - 0,326.$$

La susceptibilité moléculaire est donc :

$$K_m 10^6 = 315,37 \times (- 0,326) = - 102,81.$$

BHATNAGAR trouve pour la susceptibilité spécifique du trichlorure :

$$K. 10^6 = - 0,316,$$

GNESOTTO et BINGHINETTO (84) :

$$K. 10^6 = - 0,322,$$

KIDO (91) :

$$K. 10^6 = - 0,303.$$

Pour la susceptibilité atomique du chlore, PASCAL donne :

$$10^6. K_A = - 19,9,$$

WEISS-HOCART : — 23,1,

IKENMEYER : — 20,4,

KIDO : — 22,1.

BHATNAGAR : — 19,8.

En prenant la moyenne de ces valeurs qui est — 21,06 on obtient comme susceptibilité atomique du Bismuth :

$$K_A 10^6 = - 102,81 - (3 \times 21,06) = - 39,63.$$

TRIBROMURE DE BISMUTH.

D'après nos mesures, sa susceptibilité spécifique est :

$$10^6. K = - 0,316,$$

tandis que BHATNAGAR trouve : $10^6 K = - 0,328$,

et GNESOTTO et BINGHINETTO : $10^6. K = - 0,318$.

La susceptibilité moléculaire est :

$$10^6. K_m = - 141,80.$$

La susceptibilité atomique du Brome est selon :

PASCAL : — 30,4,

WEISS-HOCART : — 33,9,

IKENMEYER : — 34,8,

KIDO : — 34,7.

La moyenne de ces valeurs est — 33,45, ce qui donne pour la susceptibilité atomique du Bismuth :

$$10^6. K_A = - 41,45.$$

TRIIODURE DE BISMUTH.

Nous avons obtenu pour la susceptibilité spécifique :

$$10^6. K = - 0,325.$$

BHATNAGAR donne : — 0,340.

La susceptibilité moléculaire est: $10^6. K_m = - 191,68$.

Pour la susceptibilité atomique de l'iode,

PASCAL a trouvé : — 44,6,

WEISS-HOCART : — 49,5,

IKENMEYER : — 49,25,

KIDO : — 53,2.

La moyenne — 49,14 donne pour le Bismuth :

$$10^6. K_A = - 44,26.$$

TRISULFURE DE BISMUTH.

Sa susceptibilité spécifique ayant été trouvée égale à

$$10^6. K = - 0,257$$

Sa susceptibilité moléculaire est :

$$10^6. K_m = 514,01 \times (- 0,257) = - 132,10.$$

D'après BHATNAGAR la susceptibilité spécifique est :

$$10^6. K = - 0,240.$$

et d'après GNESOTTO-BINGHINOTTO : $10^6. K = - 0,385$.

La susceptibilité atomique du soufre est :

— 15,05 suivant PASCAL et

— 15,50 suivant les International Critical Tables.

En prenant la valeur moyenne — 15,25 la susceptibilité atomique du Bismuth est :

$$10^6. K_A = - 43,15.$$

TRIOXYDE DE BISMUTH.

Préparation. — Nous avons préparé deux échantillons de tri-oxyde :

1) A partir de nitrate qui était calciné jusqu'à sa transformation complète en trioxyde.

2) A partir de succinate dont le résidu après calcination était repris plusieurs fois par l'acide nitrique et incinéré complètement.

Susceptibilité spécifique. — Ces deux échantillons nous ont fourni des résultats semblables. La moyenne des mesures effectuées sur le premier était :

$$106. K = - 0,180.$$

Pour le second, la moyenne était :

$$106. K = - 0,181.$$

MEYER (92) trouvait : — 0,150.

HONDA (93) : — 0,188.

PASCAL (94) : — 0,182.

BHATNAGAR (88) : — 0,170.

Mme COTTON FEYTIS (95) : — 0,187.

WILLIAMS (49) : — 0,260.

GNESOTTO et BINGHINOTTO (84) : — 0,165.

PHOSPHATE DE BISMUTH.

Nous avons trouvé pour la susceptibilité spécifique :

$$106. K = - 0,245$$

ce qui correspond à une susceptibilité moléculaire de :

$$106. K_m = - 74,48.$$

BHATNAGAR donne pour la susceptibilité spécifique du phosphate :

$$106. K = - 0,254.$$

La susceptibilité atomique de l'ion $P O_4$ est d'après

BHATNAGAR : — $35,5 \times 10^{-6}$

et d'après PASCAL : — $33,5 \times 10^{-6}$.

Si nous prenons comme moyenne — 34,5 nous obtenons pour la susceptibilité atomique du Bismuth :

$$106. K_A = - 41,72.$$

SULFATE DE BISMUTH.

La susceptibilité spécifique obtenue par nous était :

$$106. K = - 0,275.$$

(BHATNAGAR : $10^6. K = - 0,282.$)

La susceptibilité moléculaire correspondante est :

$$10^6. K_m = - 194,15.$$

Pour la susceptibilité atomique de l'ion SO_4

PASCAL donne $- 33,6 \times 10^{-6}$

et BHATNAGAR $- 39 \times 10^{-6}$.

En prenant la valeur de PASCAL, la susceptibilité atomique du Bismuth serait :

$$10^6. K_A = - 46,67,$$

et en prenant la valeur de BHATNAGAR :

$$10^6. K_A = - 38,57.$$

Azotate basique de Bismuth

Dosage du Bismuth et de l'anhydride azotique. — Nous avons effectué ces deux dosages par les méthodes indiquées au Codex : celui du Bismuth par calcination et pesée du trioxyde; celui de l'anhydride azotique par le sulfate ferreux et le permanganate de potassium.

L'échantillon provenant de la Maison Roques titrait : 79,8 % en Bi_2O_3 et 18,1 % en N_2O_5 .

Nous avons préparé, à partir de nitrate pur par la méthode du Codex 1908, un échantillon titrant : 77,81 % en Bi_2O_3 et 17,00 % en N_2O_5 .

La composition théorique, en admettant la formule

Bi $\begin{cases} NO_3 \\ OH \\ OH \end{cases}$ serait 76,3 % en Bi_2O_3 et 20,7 % en N_2O_5 .

Mais, en raison de la perte fréquente en acide nitrique le Codex admet comme officinal tout composé titrant 79 à 81 % en Bi_2O_3 et 15,5 à 17 % en N_2O_5 .

Les deux échantillons soumis aux différents essais prescrits par le Codex montrèrent l'absence de chlorures, sulfates, ammoniac, arsenic, argent, cuivre, plomb.

La susceptibilité est assez différente pour chacun d'eux. Celui de la Maison Roques donne : $10^6. K = - 0,209$, et celui que nous avons préparé : $10^6. K = - 0,184$.

AZOTATE NEUTRE DE BISMUTH.

Le sel mesuré était l'hydrate à 5 molécules d'eau $(\text{NO}_3)_3 \text{Bi}_2\text{OH}^2$.

Le dosage du Bismuth et de l'anhydride azotique par les méthodes du Codex montrait une composition correspondant à 48,91 p. 100 de $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ et 32,83 % de $\text{N}_2 \text{O}_5$.

Ce sel répond à tous les essais du Codex : pas d'ammoniaque, d'arsenic, de tellure, d'argent, de cuivre et de plomb.

Nous avons trouvé pour la susceptibilité spécifique :

$$10^6. \bar{K} = - 0,327.$$

GNESOTTO et BINGHINETTO donnent : $10^6. K = - 0,365$.

VAIDYNATHAN indique : $10^6. K = - 0,329$.

GALLATE DE BISMUTH

Nous avons préparé ce sel par action de l'acide gallique sur l'azotate neutre de Bismuth, comme il est indiqué au Codex.

Le dosage du Bismuth effectué par calcination donne une teneur en $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ de 54,8 %. La proportion théorique est de 56,70 %. Le Codex exige un minimum de 52 %.

Les essais effectués d'après les indications du Codex prouvent l'absence de chlorures, sulfates, arsenic, argent, plomb et cuivre.

La susceptibilité spécifique est : $10^6. K = - 0,257$.

SALICYLATE DE BISMUTH :

La préparation de ce sel fut effectuée, selon la méthode du Codex, par action de l'acide salicylique sur le carbonate de Bismuth.

La teneur en $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ du produit obtenu était de 62,1 %. Le Codex admet de 62 à 66 %.

Nos mesures nous ont donné pour la susceptibilité spécifique : $10^6. K = - 0,212$.

TABLEAU XII

Sels	K. 10°	Bi ² 0° %	N° 0° %	Essai au sulfocyanure	Essais du Codex	Analyse spectrograph.	Ka. 10° du bismuth
<i>Trichlorure</i>	— 0,326			0		Pas de métaux étrangers	— 39,63
<i>Tribromure</i>	— 0,316			0		Id.	— 41,45
<i>Triiodure</i>	— 0,325					Id.	— 44,26
<i>Trisulfure</i>	— 0,257					Id.	— 43,15
<i>Trioxyde</i> 1	— 0,181					Id.	
2	— 0,180					Id.	
<i>Nitrate</i>	— 0,327	48,91	32,83	0	Négatifs	Id.	
<i>Carbonate basique</i>	— 0,121	87,4			Négatifs	Id.	
<i>Sous-nitrate</i>							
O. S. I.	+ 0,388	79,55	17,4	+		Présence de Fe, Pb.	
<i>Roques</i>	— 0,209	79,8	18,1	0	Négatifs	Pas de métaux étrangers	
Préparé par la méthode Codex							
<i>Phosphate</i>	— 0,184	77,8	17,0	0	Négatifs	Id.	— 41,72
<i>Sulfate</i>	— 0,245			0		Id.	— 38,57
<i>Acétate</i>	— 0,275			0		Id.	— 43,37
<i>Citrate</i>	— 0,362	61,10		0		Id.	
	— 0,321	61,92		0		Id.	
<i>Sous gallate</i>	— 0,257	54,8		0	Négatifs	Id.	
<i>Salicylate</i>	— 0,212	62,1		0	Négatifs	Id.	
<i>Succinate</i>	— 0,174	76,5		0		Id.	

CONCLUSIONS

La mesure de la susceptibilité spécifique d'un certain nombre d'échantillons de Bismuth spectrographiquement pur, préparé par électrolyse, nous a conduit à la valeur de :

$$K. 10^6 = - 1,30.$$

En ce qui concerne le Bismuth à l'état dispersé, en grains très fins, nous avons constaté que la valeur de la susceptibilité spécifique diminue très fortement si la poudre s'est trouvée au contact de l'air. La diminution est alors d'autant plus forte que la grosseur des grains est plus petite. Si ces poudres fines sont traitées d'abord par l'acide tartrique et si leur susceptibilité est ensuite mesurée au sein de l'eau cette valeur redevient presque normale. De même, si la pulvérisation a été effectuée dans un liquide et que l'on effectue la mesure au sein de ce même liquide, la diminution est très faible.

Dans ce cas, la valeur de la susceptibilité est toujours supérieure à :

$$K. 10^6 = - 1,24.$$

Il est donc probable que la diminution de la susceptibilité constatée par RAO et VAIDYANATHAN est due à l'oxydation. Ceci explique très bien, du reste, que la diminution soit d'autant plus forte que la grosseur des grains est plus petite. En effet, plus les grains sont de faibles dimensions, plus la surface présentée est grande pour une même masse, et plus l'oxydation superficielle est importante.

Par traitement à l'acide tartrique, on enlève la plus grande partie des oxydes produits, ce qui fait s'accroître la valeur de la susceptibilité. Cependant, cette valeur ne redevient jamais égale à $- 1,30$. On n'est, du reste, jamais certain que l'élimination des oxydes par l'acide tartrique a été absolument complète. Il peut y avoir aussi d'autres impuretés non entraînées par l'acide tartri-

que (carbonates, gaz absorbés). En tous les cas, la valeur la plus faible observée est alors :

$$K. 10^6 = - 1,15.$$

Elle correspond à une diminution de moins de 12 %, sur la valeur du Bismuth cristallin, ce qui est faible et peut s'expliquer facilement par la présence de traces d'impuretés. Un changement de structure du Bismuth devrait amener une variation plus forte.

Dans les amalgames liquides, par contre, nous avons constaté une modification importante du magnétisme du Bismuth, puisque ce métal devient paramagnétique dans les amalgames dilués.

Enfin, en ce qui concerne la susceptibilité atomique du Bismuth trivalent, nous avons trouvé une valeur du même ordre que celles données par PASCAL et BHATNAGAR :

$$K_A \cdot 10^6 = - 41,41,$$

et qui correspondrait à une susceptibilité spécifique de :

$$K. 10^6 = - 0,19.$$

Vu: Le Doyen de la Faculté
de Pharmacie,
O. DAMIENS.

Vu:
Le Président de la Thèse,
PICON

Vu et Permis d'Imprimer:
Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. GIDEL

BIBLIOGRAPHIE

- (1) — CURIE (P.). — *Ann. Chim. Phys.* (7) 5 — 289 — 1895.
- (2) — LANGEVIN. — *Ann. Chim. Phys.* (8) 4 — 70 — 1905.
- (3) — FOEX. — *J. phys. et Rad.* 7 — 180 — 1926.
- (4) — PASCAL. — *Ann. Chim. Phys.* (8) 25 — 289 — 1912.
- (5) — PASCAL. — *Ann. Chim. Phys.* (8) 27 — 189 — 1912.
- (6) — CURIE. — *Ann. Chim. Phys.* (7) 5 — 289 — 1895.
- (7) — CURIE-CHENEVEAU. — *Journ. de Phys.* (4) 2 — 796 — 1903.
- (8) — COTTON-FEYTI (Mine). — *Ann. de Chim.* (10) 4 — 9 — 1925.
- (9) — CURIE. — *Œuvres* p. 602 (Gauthier-Villars, Paris 1908). z z z
- (10) — WOLFERS. — Mesures magnétochimiques (*Dipl. d'Études Sup. de Phys.* Paris, Gauthier-Villars, 1914).
- (11) — GRENET. — *Ann. de Phys.* (10) 13 — 263 et 348 — 1930.
- (12) — GRAY et FARQUHARSON. — *J. of Scientific Instr.* (London) 9 — 1 — 1932.
- (13) — DUCH. — *Bull. Soc. Chim. de France* (5) 2 — 1092 — 1935.
- (14) — WILSON. — *Proc. Roy. Soc. A.* 96 — 429 — 1920.
- (15) — HOARE. — *Nature* — 132 — 514 — 1933.
- (16) — GRAY et DAKERS. — *Phil. Mag.* 11 — 81 — 1931.
- (17) — URBAIN. — *C. R.* 147 — 1286 — 1908.
- (18) — PASCAL. — *Ann. Chim. Phys.* (8) 26 — 342 — 1912.
- (19) — GRAY et CRUICKSHANK. — *Nature* — 135 — 152 — 1935.
- (20) — WOLFERS. — *Nature* — 135 — 437 — 1935.
- (21) — CORRIEZ. — Contribution à l'étude des variétés noires du carbone. (*Thèse Doct. Sc.* Paris, 1937).
- (22) — ISNARDI et GANO. — *Ann. der Physik.* 61 — 585 — 1920.
- (23) — COURTY. — Mesures magnétochimiques sur quelques substances. (*Thèse Doct. Sc.* Paris 1935).
- (24) — PASCAL. — *C. R.* 152 — 862 et 1010 — 1911.

- (25) — BATES et TAÏ. — *Proc. Phys. Soc.* 48 — 795 — 1936.
- (26) — BHATNAGAR et NEVGI. — *Cur. Sc.*, 6 — 53 — 1937.
- (27) — VOGT. — *Ann. der Physik*, 21 — 791 — 1935; 14 — 8 — 1932.
- (28) — ARAVAMUTACHARI. — *Cur. Sc.*, 7 — 179 — 1938.
- (29) — FARADAY. — *Phil. Trans.* 136 — 21 et 41 — 1846.
- (30) — ETTINGHAUSEN. — *Sitzber. Akad. Wien*, 96 — 777.
- (31) — CURIE. — *Journ. phys.* (3) 4 — 17 — 189.
- (32) — DEWAR et FLEMING. — *Proc. Roy. Soc.* 60 — 283 — 1896 et 63 — 311 — 1898.
- (33) — LOMBARDI. — *Mem. Acad. Torino* (2) 47 — 1' — 1897.
- (34) — WILLS. — *Phil. Mag.* (5) 45 — 432 — 1898. *Phys. Rev.* (1) 20 — 188 — 1905.
- (35) — MESLIN. — *Ann. Chim. Phys.* (8) 7 — 145 — 1906. *C. R.* 140 — 499 — 1905.
- (36) — HONDA et OWEN. — *Ann. der Physik* (4) 32 — 1027 — 1910.
- (37) — ISNARDI et GANS. — *Ann. der Physik*. (5) 61. — 585 — 1920.
- (38) — HAAS. — *Proc. Amst.* 33 — 1106 — 1930.
- (39) — SPENCER et JOHN. — *Proc. Roy. Soc. A.* 116 — 61 — 1927.
- (40) — ENDO. — *Sc. Rep. Tokoku Imp. Univ.* 16 — 201 — 1927.
- (41) — VAIDYANATHAN. — *Ind. Journ. Phys.* 5 — 559 — 1930.
- (42) — MATHUR et VERMA. — *Journ. Ind. Chem. Soc.* 10 — 321 — 1933.
- (43) — RAO. — *Ind. Journ. Phys.* 7 — 35 — 1932.
- (44) — NUSBAUM. — *Phys. Rev.* 29 — 905 — 1927.
- (45) — MAC LENNAN et COHEN. — *Trans. Roy. Soc. Canada*, 23 — 159 — 1929.
- (46) — GOETZ et FOCKE. — *Phys. Rev.* 45 — 170 et 200 — 1934.
- (47) — PASCAL. — *C. R.* 174 — 1698 — 1922.
- (48) — BHATNAGAR. — *Cur. Sc.* 4 — 153 — 1935.
- (49) — WILLIAMS. — *Phys. Rev.* 28 — 167 — 1926.
- (50) — OWEN. — *Ann. der Physik* (4) 37 — 657 — 1912.
- (51) — VAIDYANATHAN. — *Ind. Journ. of Phys.* 5 — 559 — 1930.
- (52) — RAMAN. — *Nature* — 123 — 945 — 1929.
- (53) — VAIDYANATHAN. — *Nature* — 124 — 762 — 1929.
- (54) — EHRENFEST. — *Physica*, 5 — 388 — 1929.
- (55) — RAO. — *Ind. Journ. of Phys.* 6 — 241 — 1931.
- (56) — HONDA et SHIMIZU. — *Nature* 126 — 990 — 1930.
- (57) — MATHUR et VERMA. — *Ind. Journ. of Phys.* 6 — 181 — 1931.

- (58) — RAO. — *Ind. Journ. of Phys.* 7 — 35 — 1932.
- (59) — MATHUR et VERMA. — *Journ. Ind. Chem. Soc.*, 10 — 321 — 1933.
- (60) — LESSHEIM. — *Cur. Sc.* 5 — 119 — 1936.
- (61) — BATHNAGAR, VERMA et ANWAR. — *Kol. Zeits.* 78 — 9 — 1937.
- (62) — NYLIUS et GROSCHEEF. — *Z. Anorg. Chem.* 96 — 237 — 1916.
- (63) — CLASSEN. — *J. Prakt. Chem.* (2) 44 — 411 — 1891 ; *Ber.* 23 — 939 — 1890.
- (64) — BALACHOWSKY. — *L'Electrochimie*. 6^e année — 173 — 1900.
- (65) — KAMMERER. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* 25 — 83 — 1903.
- (66) — KERN et JONES. — *Trans. Am. Electroch. Soc.* 57 — 225 — 1931.
- (67) — PIONTELLI. — *Chimica e Industria* 20 — 538 — 1938.
- (68) — GUTBIER. — *Z. Anorg. Chem.* 146 — 166 — 1925.
- (69) — GUTBIER. — *Z. Anorg. Chem.* 149 — 167 — 1925.
- (70) — GUTBIER. — *B. S. C.* 40 — 1258 — 1926.
- (71) — LOTTERMOSER. — *J. Prakt. Chem.* (2) 59 — 489 — 1899.
- (72) — PAAL et DI POL. — *Ber.* 59 — 874 — 1926.
- (73) — VANINO. — *Ber.* 32 — 1072 — 1899.
- (74) — KUHN et PIRSCH. — *Kol. Beihefte*, 21 — 79 — 1925.
- (75) — GUTBIER et HOFMEIER. — *Z. Anorg. Chem.* 44 — 225 — 1905.
- (76) — SVEDBERG. — *Ber.* 42 — 2042 — 1909.
- (77) — PLAUSON. — *Z. Angew. Chem.* 34 — 469 — 1921.
- (78) — BREDIG. — *Zeits. Elektrochem.* 4 — 514 — 1898.
- (79) — SVEDBERG. — *Kolloide Losungen* page 413.
- (80) — KRAEMER et SVEDBERG. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* (2) 46 — 1980 — 1924.
- (81) — CLAUS. — *Z. tech. Phys.* 16 — 80 — 1935.
- (82) — FOUARD. — *C. R.* 184 — 328 — 1927.
- (83) — MUIR. — *Journ. Chem. Soc.* 31 — 658 — 1877.
- (84) — GNESOTTO et BINGHINOTTO. — *Atti Reale Ist. Veneto* 72 — 1515 — 1914; 74 — 25 — 1914; 75 — 27 — 1914.
- (85) — DAVIES et KEEPING. — *Phil. Mag.* 7 — 145 — 1929.
- (86) — BATES et TAL. — *Proc. Phys. Soc.* 50 — 409 — 1938.
- (87) — PUSCHIN. — *Z. Anorg. Chem.* 36 — 201 — 1903.
- (88) — BHATNAGAR. — *Cur. Sc.* 4 — 153 — 1935.
- (89) — PASCAL. — *C. R.* 174 — 1698 — 1922.
- (90) — SLATER et ANGUS. — *Proc. Roy. Soc. A*, 136 — 569 — 1932.
- (91) — KIDO. — *Sc. Rep. Tokoku Imper. Univers.* (1) 21 — 869 — 1932.

- (92) — MEYER. — *Wied. Ann.* 67 — 707 — 1899; 68 — 725 — 1899;
69 — 236 — 1899.
- (93) — HONDA. — *Ann. der Physik.* (4) 32 — 1027 — 1910.
- (94) — PASCAL. — *Recherches inédites.*
- (95) — COTTON FEYTIS (Mme). — *C. R.* 152 — 710.
- (96) — VAIDYANATHAN. — *Ind. Journ. Phys.* 5 — 559 — 1930.
- (97) — FARADAY. — *Proc. Phys. London* 42 — 251 — 1830.
- (98) — BECQUEREL. — *Ann. Chim. Phys.* (5) 12 — 41 — 1877.
-

IMPRIMERIE R. FOULON

29, Rue Deparcieux, 29

P A R I S
